



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Efectos del dopaje y la temperatura sobre
las propiedades térmicas de hetero-estructuras
de C/BN y su potencial uso como sensor
ambiental del formaldehído**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctor en Física

AUTOR

Gustavo CUBA SUPANTA

ASESORES

Justo Alcides ROJAS TAPIA

Carlos Vladimir LANDAURO SÁENZ (Coasesor)

Lima, Perú

2019



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Cuba, G. (2020). *Efectos del dopaje y la temperatura sobre las propiedades térmicas de hetero-estructuras de C/BN y su potencial uso como sensor ambiental del formaldehído*. Tesis para optar el grado de Doctor en Física. Unidad de Posgrado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Información complementaria

Código ORCID del asesor:	https://orcid.org/0000-0002-9695-5746
Código ORCID del co-asesor:	https://orcid.org/0000-0002-1361-7355
Autor DNI (Obligatorio)	41827493
Pasaporte /carnet de extranjería (sólo extranjeros)	
Asesor DNI (Obligatorio):	06766048
Co-asesor DNI (Obligatorio)	09613168
Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0003-3763-435X
Grupo de investigación	Grupo de métodos computacionales aplicados a nanomateriales.
Financiamiento	CONCYTEC (número de contrato 218-2014-FONDECYT)
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación (incluirse localidades y/o coordenadas geográficas).	Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
Año o rango de años que la investigación abarcó.	2015-2018



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Vicedecanato de Investigación y Posgrado

UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN FÍSICA

A los dos días del mes de diciembre del dos mil diecinueve, siendo las seis de la tarde, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 109 de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Chachi Rojas Ayala como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Chachi Rojas Ayala	(Presidente)
Dr. Noboru Takeuchi	(Miembro integrante)
Dr. Pablo Gonzales Ormeño	(Miembro integrante)
Dr. Daniel Reyes López	(Miembro integrante)
Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz	(Miembro integrante)
Dr. Justo Alcides Rojas Tapia	(Asesor)

Se informa que el Dr. Daniel Reyes López, miembro integrante del jurado examinador reside en el País de Brasil, por tal motivo estará presente en la Sustentación de Tesis para optar el grado académico de Doctor en Física vía Skype.

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Doctor en Física, del Mg. **Gustavo Cuba Supanta** con código N° 15137006.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

"Efectos del dopaje y la temperatura sobre las propiedades térmicas de hetero-estructuras de C/BN y su potencial uso como sensor ambiental del formaldehído"

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

MEG. OCHO... (18) MUY BUENO...

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Doctor en Física, al Mg. **Gustavo Cuba Supanta**.

Siendo las *20:50* se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los dos días del mes de diciembre del dos mil diecinueve.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Lima, 02 de diciembre de 2019

... Acta de sustentación de Tesis del Mg. Gustavo Cuba Supanta...

Dr. Chachi Rojas Ayala
Presidente

Dr. Noboru Takeuchi
Miembro integrante

Dr. Pablo Gonzales Ormeño
Miembro integrante

Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
Miembro integrante

Dr. Justo Alcides Rojas Tapia
Asesor



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Vicedecanato de Investigación y Posgrado

UNIDAD DE POSGRADO

Lima, 02 de diciembre de 2019

... Acta de sustentación de Tesis del Mg. Gustavo Cuba Supanta...

Dr. Daniel Reyes López
Miembro integrante

Dedicatoria

La presente tesis está dedicada principalmente a mi familia, a mi esposa Milida Zarella e hija Qori Fernanda, quienes con su amor, paciencia, compañía y apoyo me han permitido culminar con esta etapa doctoral, gracias por involucrarse conmigo en este largo camino.

A mis padres, y hermano por el respaldo humano brindado no solamente durante estos años de trabajo, si no durante toda la vida, gracias por inculcar en mi el ejemplo del esfuerzo y la valentía, también, por esos consejos y valores que me ayudaron a ser una persona con principios.

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis doctoral no hubiera sido posible sin la ayuda de numerosas personas a quienes van mis sinceros agradecimientos y un gran aprecio expresado en estas líneas.

En primer lugar quisiera agradecer a mi asesor y co-asesor de tesis, el profesor Dr. Justo Rojas Tapia y el profesor Dr. Carlos V. Landauro Sáenz, por brindarme ambos su amistad, confianza, consejos valiosos y su apoyo hacia mi persona no solo durante el tiempo de los estudios de doctorado si no también durante el tiempo que nos conocemos. En estas mismas líneas, creo que es merecido el agradecimiento también al profesor Dr. Noboru Takeuchi, quién me otorgó su apoyo y amistad incondicional.

Seguidamente agradezco a mis amigos y colegas, Dr. Jonathan Guerrero Sanchez y Dr. Leonardo R. Medrano Sandonas, por sus colaboraciones y aportes de valiosas discusiones y sugerencias para el desarrollo de diversos trabajos concluidos y publicados. En la misma forma agradecer al Dr. Simeón Moisés Yaro Medina, al Dr. Juan José Torres Vega y al Dr. José G. Solano Canchaya con quienes compartí valiosas experiencias relacionadas con la simulación de materiales en nuestra alma máter, la *Decana de América*.

También expreso mis agradecimientos a los integrantes (compañeros, amigos, profesores y profesores visitantes) del Grupo de Investigación en Materia Condensada (GIMC) de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por las diversas discusiones de todo tipo que ayudaron a fortalecer conceptos de diferentes temas dentro de la Ciencia de Materiales y por generar una atmosfera agradable de trabajo.

Finalmente, y no menos importante quiero agradecer al CONCYTEC por el apoyo financiero otorgado para los estudios de doctorado (convenio de subvención N 218-2014-FONDECYT), el cual facilitó el desarrollo del presente trabajo de tesis permitiendo participar en diferentes congresos nacionales e internacionales así como una estancia de estudios en Alemania. En el mismo orden, agradecer al proyecto DGAPA-UNAM IN101019, CONACyT A1-S-9070 y al centro de supercómputo DGCTIC-UNAM (proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-051) por el apoyo de recursos durante mi estancia de estudios en México.

Lista de abreviaturas

BN	Nitruro de boro
BNNR	Nanocinta de nitruro de boro hexagonal
BNNS	Nanohoja de nitruro de boro hexagonal
BNNT	Nanotubo de nitruro de boro hexagonal
CNT	Nanotubo de carbono
CVD	Deposición química de vapor
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DFTB	Teoría del funcional de la densidad basado en <i>tight-binding</i>
DOS	Densidad de estados
EAM	Método del átomo incrustado
GA	Grafano (Grafeno completamente hidrogenado)
GE	Grafeno
GGA	Aproximación del gradiente generalizado
GNR	Nanocinta de Grafeno
hBN	Nitruro de boro hexagonal
hSiC	Carburo de silicio hexagonal (siligrafeno)
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximación de la densidad local
LSDA	Aproximación de la densidad de espín local
MD	Dinámica molecular
MEAM	Método modificado del átomo incrustado
MEP	Trayectoria de energía mínima
NDTR	Resistencia térmica diferencial negativa
NEB	<i>nudged elastic band</i>
NEGF	Funciones de Green fuera del equilibrio
NEMD	Dinámica molecular fuera del equilibrio
NP	Nanopartícula
PBC	Condiciones de frontera periódicas
PDOS	Densidad de estados proyectada
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple (CNT)
SWBNNT	Nanotubo de nitruro de boro hexagonal de pared simple (BNNT)
VDOS	Densidad de estados vibracionales
PF	Factor de potencia
ZT	Figura de merito
1D	Uni-dimensional
2D	Bi-dimensional

Lista de simbolos

Ξ_{ph}	Coeficiente de transmisión fonónica
Ξ_{el}	Coeficiente de transmisión electrónica
S	Coeficiente Seebeck
\mathcal{K}_{ph}	Conductancia térmica de fonones
\mathcal{K}_{el}	Conductancia térmica de electrones
κ	Conductividad térmica
\mathcal{I}	Corriente eléctrica
η_{ph}	Densidad de estados locales de fonones
E_{ads}	Energía de adsorción
E_g	Energía del <i>bandgap</i>
J	Flujo térmico
$f_{BE/FD}$	Función de distribución de Bose-Einstein / Fermi-Dirac
ΔT	Gradiente de temperatura
α	Parámetro <i>bias</i>
μ	Potencial químico
η	Rectificación térmica
R_K	Resistencia térmica de la interface (Resistencia de Kapitza)
$\Gamma(T)$	Temperatura <i>bias</i>
T_0	Temperatura media
T_{sust}	Temperatura del sustrato

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	V
Lista de abreviaturas	VII
Lista de símbolos	IX
Resumen	XIII
Abstract	XV
1. Introducción	1
2. Hetero-estructuras hexagonales basadas en C y BN	5
2.1. Estructuras gráficas del carbono	5
2.2. Grafeno y nitruro de boro hexagonal	11
2.3. Propiedades físicas y de transporte	14
3. Principios teóricos de métodos computacionales	19
3.1. Aproximaciones de primeros principios	19
3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	20
3.2. Teoría del funcional de la densidad	22
3.2.1. Aproximaciones a la funcional de intercambio-correlación	24
3.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham, bases y pseudopotenciales	26
3.3. Transporte cuántico balístico	29
3.3.1. Funciones de Green fuera del equilibrio	30
3.3.2. DFT basado en <i>Tight-Binding</i>	36
3.4. Dinámica molecular	40
3.4.1. Mecánica clásica y soluciones numéricas	41
3.4.2. Método para el transporte térmico clásico	45
4. Influencia del dopaje sobre el transporte en hetero-nanotubos	49
4.1. Modelos estructurales de dopaje: distribución y concentración	49
4.2. Efectos del dopaje en el transporte cuántico de fonones	51
4.2.1. Coeficiente de transmisión fonónica	52
4.2.2. Conductancia térmica de fonones	54
4.2.3. DOS local de fonones	57
4.3. Efectos del dopaje en el transporte cuántico de electrones	59
4.3.1. Coeficiente de transmisión electrónica y <i>Bandgap</i>	60
4.4. Efectos del dopaje en las propiedades termoeléctricas	62

5. Influencia de la temperatura sobre el transporte en hetero-estructuras	65
5.1. Propiedades del transporte térmico en hetero-nanocintas de GE/hBN	65
5.1.1. Modelos estructurales: <i>free-standing</i> y depositadas	65
5.1.2. Hetero-nanocintas asimétricas <i>free-standing</i>	68
5.1.3. Hetero-nanocintas depositadas sobre sustratos	71
5.1.4. Efecto de la temperatura del sustrato	75
5.2. Propiedades del transporte térmico interfacial en hetero-nanocintas de GE/X	76
5.2.1. Modelos estructurales con diferentes interfaces: <i>free-standing</i>	76
5.2.2. Efecto de la temperatura media	78
5.2.3. Efecto de la temperatura <i>bias</i>	82
5.3. Rectificación térmica en uniones intra-moleculares de CNTs y SiNTs	83
6. Aplicación del hBN hidrogenado como sensor ambiental del formaldehído	87
6.1. Metodología para el cálculo del proceso de adsorción	87
6.1.1. Método de la <i>nudged elastic band</i> (NEB)	88
6.1.2. Detalles computacionales	89
6.2. Modelo estructural: <i>nanosheet</i> de hBN hidrogenado	89
6.3. Propiedades electrónicas del proceso de adsorción	90
6.3.1. Reacción auto-propagante: Quimisorción	90
6.3.2. DOS, PDOS, distribución de carga y densidad de espín de la reacción	93
6.3.3. Transferencia de carga durante la reacción	96
6.4. DOS y PDOS de la reacción del CO_2 sobre hBN hidrogenado	97
7. Conclusiones y perspectivas	99
7.1. Conclusiones	99
7.2. Perspectivas	101
A. Propiedades termodinámicas de nanopartículas bi-metálicas de AlFe	103
A.1. Detalles de la simulación atomística	103
A.2. Comportamiento térmico de las NPs en procesos de fusión y solidificación	105
A.2.1. NPs mono-metálicas: Al, Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pd	105
A.2.2. NPs bi-metálicas: AlFe y Al@Fe	107
B. Complementos de los métodos computacionales	113
B.1. Extensiones del método de DFT	113
B.2. Funciones de Green fuera del equilibrio: Ecuaciones de movimiento	114
B.3. Potenciales interatómicos y ensambles termodinámicos en MD	116
C. <i>scripts</i> para los cálculos de las propiedades físicas y de transporte	121
C.1. DFTB+: Cálculo del transporte de fonones	121
C.2. LAMMPS: Cálculo para el flujo térmico	122
C.3. Quantum-Espresso: Cálculo para las propiedades electrónicas	126
D. Publicaciones y producción científica	129
D.1. Lista de publicaciones relacionada con la tesis	129
D.2. Otras publicaciones	129
D.3. Libro de divulgación	129
D.4. Participación en conferencias internacionales	130
D.5. Estancias de estudio	130

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

Doctor en Física

Efectos del dopaje y de la temperatura sobre las propiedades térmicas de hetero-estructuras de C/BN y su potencial uso como sensor ambiental del formaldehído

por Gustavo Cuba Supanta

En el presente trabajo de tesis se estudia la influencia del dopaje y de la temperatura sobre las propiedades físicas de hetero-estructuras hexagonales principalmente basadas en carbono y nitruro de boro tanto uni- y bi-dimensionales, este estudio se divide en tres partes. Por un lado, se estudia el efecto del dopaje de nitruro de boro en nanotubos de carbono *armchair* (6,6) (hetero-nanotubos de nitruro de boro y carbono) sobre las propiedades del transporte cuántico de fonones y electrones, variando patrones de distribución y concentración de dopaje. Por otro lado, se estudia la forma como afecta la temperatura del sustrato sobre las propiedades del transporte térmico clásico en hetero-nanocintas de grafeno/nitruro de boro hexagonal y nitruro de boro hexagonal/grafeno, e influenciados por la asimetría estructural. Análogamente, también se estudia el efecto de la temperatura media y *bias* en hetero-nanocintas de grafeno/X (X=nitruro de boro hexagonal, carburo de silicio hexagonal, y grafeno hidrogenado), afectados por dos tipos de interfaces (*zigzag* y *armchair*). Por último, se estudia las propiedades electrónicas del proceso de adsorción de la molécula del Formaldehído (CH_2O) sobre el sustrato de nitruro de boro hexagonal hidrogenado. Para ello, la metodología empleada en estos trabajos consistió en el uso de tres métodos computacionales; las funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF) en combinación con el método de la teoría del funcional de la densidad basado en *tight-binding* (DFTB), dinámica molecular fuera del equilibrio (NEMD), y cálculos de la teoría del funcional de la densidad, respectivamente.

Por un lado, los resultados respecto al efecto del dopaje sobre el transporte cuántico muestran que al aumentar la concentración del dopaje en los hetero-nanotubos de nitruro de boro y carbono *armchair* (6,6), los coeficiente de transmisión fonónico y electrónico se reducen, este comportamiento ocurre a frecuencias altas y cerca de los bordes de la banda de valencia y conducción, respectivamente. Los patrones de distribución de dopaje helicoidal y horizontal permiten un transporte de fonones adecuados cuantificados en una alta conductancia de fonones a 300K. Todos los hetero-nanotubos de nitruro de boro y carbono *armchair* (6,6) poseen un comportamiento semiconductor a diferencia del nanotubo de carbono *armchair* (6,6) con un *bandgap* modulable respecto a la concentración de dopaje de nitruro de boro. Por otra parte, los resultados del efecto de la temperatura del sustrato sobre el transporte térmico clásico en las hetero-nanocintas muestran que existe una influencia que incrementa la rectificación térmica (>30 %) a temperaturas bajas (<300K) para el sustrato de Si(100), esto debido al acople fuerte tipo Van der waals entre el sustrato y la hetero-nanocinta de nitruro de boro hexagonal/grafeno. Además, la asimetría estructural tipo-T genera una rectificación térmica en sistemas puros y hetero-nanocintas de grafeno/nitruro de boro hexagonal y nitruro de boro hexagonal/grafeno, este efecto está relacionado con los cambios en el grado de localización de los modos vibracionales de frecuencias altas. Sin embargo, la resistencia térmica interfacial y la rectificación térmica se reducen con la temperatura media en las

hetero-nanocintas de grafeno/X, independientemente de la interface *armchair* o *zigzag*, debido a que el flujo térmico en direcciones opuestas llegan a ser similares a altas temperaturas. El efecto de la temperatura *bias*, en la curva $J - \alpha$, determina que el flujo térmico tiene una preferencia marcada en la dirección de X al grafeno, observando el fenómeno de la resistencia térmica diferencial negativa en los sistemas de grafeno/nitruro de boro hexagonal y grafeno/grafano. Por último, la trayectoria de mínima energía, la densidad de estados total y la densidad de estados proyectada del proceso de adsorción muestran que la molécula formaldehído, CH_2O , se quimisorbe sobre el sustrato de hBN hidrogenado con una energía de adsorción de $1.42eV$ mediante vacancias de hidrógeno en el átomo de B, donde también la distribución de densidad de espín y la transferencia de carga presentan evidencias de la existencia de una reacción en cadena de moléculas CH_2O sobre el sustrato de nitruro de boro hexagonal.

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Abstract

Facultad de Ciencias Físicas
Unidad de Posgrado

Doctor of Philosophy

Effects of doping and temperature on the thermal properties of C/BN heterostructures and its potential usage as an environmental formaldehyde sensor

by Gustavo Cuba Supanta

In the present thesis we have studied the influence of doping and temperature on the physical properties of hexagonal heterostructures mainly based on carbon and boron nitride in both uni- and bi-dimensional systems, this work is divided into three parts. On the one hand, the effect of boron nitride doping in armchair (6, 6) carbon nanotubes on the properties of quantum transport is studied, varying patterns of distribution and concentration of doping. On the other hand, the way in which the substrate temperature and the structural asymmetry affect the properties of thermal transport in graphene/hexagonal boron nitride heteronanoribbons and viceversa, is studied. Similarly, the influence of the mean and bias temperatures on graphene/X (X = hexagonal boron nitride, hexagonal silicon carbide, and graphane) heteronanoribbons, affected by two types of interfaces (zigzag and armchair), is also studied. In the last part, the electronic properties of the adsorption process of the Formaldehyde molecule on the hydrogenated substrate of hexagonal boron nitride are studied.

The results regarding the effect of doping on quantum transport show that the phonon and electron transmission coefficients are reduced (this behavior occurs at high frequencies and near the edges of the valence and conduction band, respectively) as the concentration of doping increases in (6, 6) boron-nitrogen-carbon heteronanotubes. The helical and horizontal doping distribution patterns allow transport of quantified phonons represented in a high thermal conductance with contribution of phonons at 300K. All heteronanotubes have a semiconductor behavior unlike the (6, 6) carbon nanotubes with a tunable bandgap with respect to the doping concentration. On the other hand, the results of the effect of substrate temperature on thermal transport in heteronanoribbons show that there is an influence that increases thermal rectification (>30 %) at low temperatures (< 300K) for the Si(100) substrate, this due to the strong van der waals type coupling between the substrate and heteronanoribon. However, the interfacial thermal resistance and thermal rectification are reduced with the mean temperature in the GE/X heteronanoribbons, regardless of the armchair or zigzag interface, because the thermal flux in opposite directions becomes similar to high temperatures. The effect of the bias temperature, in the $J - \alpha$ curve, determines that the thermal flux has a marked preference from X to graphene, observing the negative differential thermal resistance (NDTR). Finally, the minimum energy path and the projected density of state of the adsorption process show that the formaldehyde molecule, CH_2O , is chemically absorbed on the hydrogenated substrate of hexagonal boron nitride with an adsorption energy of $1.42eV$ by generating the hydrogen vacancies in the atom of boron, where also the spin density distribution and charge transfer present evidence of the existence of a chain reaction of CH_2O molecules on the hydrogenated substrate.

Índice de figuras

2.1. Formas gráficas del carbono.	6
2.2. Representación de la hibridización sp del carbono.	7
2.3. Representación de la hibridización sp^2 del carbono.	7
2.4. Representación de la hibridización sp^3 del carbono.	8
2.5. Esquema de la celda unitaria y primera zona de Brillouin del GE.	9
2.6. Esquema de los bordes en las GNRs: <i>armchair</i> y <i>zigzag</i>	11
2.7. Ilustración de estructuras hexagonales 2D y ejemplos de su aplicabilidad. . .	12
3.1. Ilustración de los métodos computacionales en ciencia de materiales.	20
3.2. Diagrama del procedimiento auto-consistente DFT.	27
3.3. Representación esquemática para el cálculo del transporte cuántico	33
3.4. Diagrama de flujo del algoritmo del método DFTB-NEGF.	40
3.5. Diagrama de flujo de una simulación de MD.	43
3.6. Esquema para la implementación del método NEMD.	47
4.1. Visualización atomística de los hetero-nanotubos de BNC <i>armchair</i> (6,6). . . .	50
4.2. Configuración tripartita para el cálculo del transporte.	51
4.3. Coeficiente de transmisión fonónica de los hetero-nanotubos, CNT, y BNNT. .	53
4.4. Conductancia térmica de fonones de los hetero-nanotubos, CNT, y BNNT. . .	55
4.5. Dependencia de la razón \mathcal{K}^{rel} con la temperatura de los hetero-nanotubos de BNC.	56
4.6. DOS local de fonones para CNT, BNNT, y hetero-nanotubos con una distribución helicoidal.	58
4.7. DOS local de fonones para hetero-nanotubos con una distribución aleatoria y horizontal.	59
4.8. Coeficientes de transmisión electrónica de los hetero-nanotubos, CNT, y BNNT. .	60
4.9. <i>Bandgap</i> electrónico como función de la concentración del dopaje.	61
4.10. Propiedades del transporte termoeléctrico de hetero-nanotubos de BNC helicoidales.	63
4.11. Figura de mérito de hetero-nanotubos de BNC helicoidal, horizontal y aleatorio. .	64
5.1. Visualización atomística de las hetero-nanocintas de GE/hBN <i>free-standing</i> y sobre diversos sustratos.	66
5.2. Representación del efecto de la rectificación térmica	68
5.3. Variación del flujo térmico en función del parámetro asimétrico para hBN/GE y GE/hBN.	68
5.4. Variación de la rectificación térmica con respecto al parámetro de asimetría para hBN/GE y GE/hBN.	69
5.5. DOS vibracionales y razón de participación de las hetero-nanocintas asimétricas.	70
5.6. Perfil de la temperatura de las hetero-nanocintas de hBN/GE con $W_{LR}=2.0$. . .	72
5.7. DOS vibracionales de la hetero-nanocinta de hBN/GE y de los sustratos. . . .	73

5.8. DOS vibracionales de la hetero-nanocinta de hBN/GE y GE/hBN depositadas sobre sustratos.	74
5.9. Variaciones del flujo y rectificación térmica respecto a la temperatura del sustrato.	75
5.10. Visualización atomística de las hetero-nanocintas de GE/X.	76
5.11. Perfil de temperatura de las hetero-nanocintas para las interfaces ZZI y ACI.	78
5.12. Rectificación térmica de las hetero-nanocintas de GE/X para las interfaces ZZI y ACI	79
5.13. Resistencia interfacial y conductividad térmica de las hetero-nanocintas de GE/X.	80
5.14. Curvas $J - \alpha$ de las hetero-nanocintas de GE/X para ZZI y ACI.	82
5.15. Visualización atomística de uniones intra-moleculares de CNTs y SiNTs.	84
5.16. Perfil de temperatura y rectificación térmica de las uniones intra-moleculares de CNTs.	85
5.17. Perfil de temperatura y rectificación térmica de las uniones intra-moleculares de SiNTs.	85
6.1. Optimización estructural del <i>nanosheet</i> de hBN hidrogenado.	90
6.2. Energía de interacción en función de la distancia entre los átomos de N y O.	91
6.3. El MEP de la reacción de la molécula CH_2O con el hBN hidrogenado.	92
6.4. Diagrama esquemático de la reacción en cadena de moléculas CH_2O sobre el hBN hidrogenado.	93
6.5. DOS y PDOS con polarización de espín de los estados ZE , IS , y FS del CH_2O adsorbido sobre el hBN.	94
6.6. Distribución de la densidad de espín para los estados inicial, intermedio, y final.	95
6.7. Cargas de Lowdin alrededor de la zona de reacción.	96
6.8. DOS y PDOS con polarización de espín de los estados ZE y IS del CO_2 adsorbido	98
A.1. Ilustración de los modelos de las NPs	104
A.2. Propiedades termodinámicas de NPs bajo los procesos de fusión y solidificación	106
A.3. Propiedades de NPs de AlFe con estructura inicial aleatoria bajo el proceso de fusión	108
A.4. Propiedades de NPs de AlFe con estructura inicial aleatoria bajo el proceso de solidificación	109
A.5. Propiedades de NPs de Al@Fe con estructura inicial <i>core-shell</i> bajo el proceso de fusión	110
A.6. Propiedades de NPs de Al@Fe con estructura inicial <i>core-shell</i> bajo el proceso de solidificación	111
B.1. Curvas representativas del potencial y de la fuerza respecto a la distancia interatómica.	117
B.2. Ilustración del entorno atómico local.	118

Índice de cuadros

4.1. Valores de las longitudes de enlace, d , en los hetero-nanotubos para las cuatro distribuciones de dopaje y diferentes concentraciones.	51
5.1. Parámetros del potencial Lennard-Jones de la interacción entre las hetero-nanocintas y los sustratos, donde se ha considerado $\chi=1$ y $cut-off=6\text{\AA}$	67

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, se vienen afrontando diversas cuestiones relacionadas con el avance de la industria electrónica y los problemas ambientales que deben afrontar las sociedades modernas. Respecto al primero, se presentan problemas en la miniaturización significativa, la densificación de alta potencia, y el aumento de la velocidad y frecuencia de operación de los micro-dispositivos encontrados en computadores, celulares y otros aparatos inteligentes. Además, estos factores están experimentando cambios drásticos que conlleva, por ejemplo, a condiciones térmicas de funcionamiento bastante agresivas. Asimismo, la predicción de la cantidad de transistores por área cuadrada viene aproximándose al límite [1], y sigue conduciendo el ritmo de la industria de los semiconductores significativamente desde los años 1970 [2], esta predicción sobre el desarrollo de la electrónica posee una relación directa con la disipación de calor en micro-dispositivos electrónicos [3, 4]. En relación al segundo, otra cuestión álgida y apremiante que enfrenta el mundo en estos años y en las próximas décadas es la calidad del medio ambiente en el que vivimos. Tópicos como el calentamiento global, energía limpia, materiales no contaminantes, y la limpieza del aire y agua son todos identificados como grandes retos ambientales que necesitan ser tomados en cuenta urgentemente en sociedades demasiado pobladas.

Por lo tanto, estos dos aspectos se han convertido en una demanda emergente de las tecnologías de micro-dispositivos modernos y de la remoción exitosa de diversos contaminantes (metales pesados, moléculas tóxicas, etc). Más aún, para realizar estas tareas en forma eficiente y sostenida se requiere realizar estudios sistemáticos y lograr una comprensión detallada de las propiedades físico-químicas y de transporte, térmico y electrónico, así como también de las capacidades de remoción de contaminantes en las escalas nanométricas [4, 5]. Por tal motivo, entre científicos e ingenieros se viene desarrollando materiales, herramientas y técnicas para dar solución a dichos problemas. Y los materiales de baja dimensión como las estructuras hexagonales¹ vienen siendo una buena opción no solo para resolver la demanda si no también como alternativa a la tecnología del silicio [4, 6]. Por la parte de las herramientas, los métodos computacionales vienen siendo aplicados con éxito para predecir las propiedades físicas y de transporte en una gran variedad de estructuras hexagonales produciendo resultados comparables con los reportados experimentalmente [7].

Así, se ha producido un creciente interés por investigar las estructuras hexagonales. De hecho su estudio a nivel científico va experimentado un auge increíble en los últimos años. Estas estructuras gráficas presentan forma laminar y/o tubular. Por ejemplo, materiales híbridos basados en carbono (C) y nitruro de boro (BN) (hetero-estructuras de C y BN), están emergiendo como una nueva clase de materiales debido a sus propiedades novedosas, tanto físicas, químicas como topológicas, que se ocultan en su sorprendente simplicidad estructural en la nanoescala. Además, es preciso destacar que hoy en día se vienen descubriendo

¹Estas estructuras son materiales de baja dimensión como el GE y CNT que presentan propiedades morfológicas parecidas (red estructural del tipo de un panal de abeja).

nuevas formas hexagonales de materiales análogos al grafeno (GE) y al nanotubo de carbono (CNT), como por ejemplo el siliceno, germaneno, borofeno, fosforeno negro y azul, grafano (GA), nitruro de boro hexagonal (hBN), dicalcogenuros de metales de transición (MoS_2 , WS_2 , etc), carburo de silicio hexagonal (hSiC), entre otros [8, 9, 10]; los cuales están siendo investigados intensamente.

Asimismo, estas estructuras hexagonales en su mayoría desempeñan un papel cada vez más importante debido a que son sistemas modelo adecuados para estudiar los diferentes fenómenos físicos como; transporte, magnetismo y superconductividad [11, 12, 13, 14, 15]. Y sus aplicaciones se deben principalmente a las propiedades novedosas como por ejemplo efectos de confinamiento, *bandgap* modulable, baja densidad, alta resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica y térmica, alta movilidad superficial, buena capacidad de adsorción, reactividad superficial, efectos térmicos en la interface, entre otras [7, 16, 17, 18, 19, 20]. En cierta medida se han hecho considerables reportes sobre las propiedades de estos materiales hexagonales puros a partir de investigaciones teóricas y experimentales, con el fin de tener opciones de solución a los problemas urgentes como por ejemplo en el campo de los dispositivos opto-electrónicos [21, 6] y en el área multidisciplinaria de la remediación ambiental [22, 5].

Sin embargo, el estudio de las propiedades físicas y de transporte de materiales hexagonales híbridos, también llamados hetero-estructuras, en escalas nanométricas aún viene siendo un tópico abierto en la comunidad científica. Este interés es debido a que existen factores (como baja dimensionalidad), condiciones extremas (como altas temperaturas) y otros parámetros (como dopaje) que hacen variar dichas propiedades de forma sutil en algunos casos y en otros de manera brusca [23, 24]. Por consiguiente, las contribuciones desarrolladas y presentadas en esta tesis están relacionadas con determinar el efecto del dopaje y de la temperatura en estas hetero-estructuras hexagonales compuestas principalmente por C y BN tanto uni- y bi-dimensional (1D y 2D)², respectivamente. Vale la pena comentar que existe una afinidad entre el C y BN que hace que formen hetero-estructuras coplanares (tipo BNC o GE/hBN) y apiladas verticalmente (tipo GE/hBN) de manera natural debido a que sus parámetros de red son próximos con una diferencia del 0.02\AA [25, 26, 27, 28].

En base a lo mencionado líneas arriba, se puede indicar que el tópico de investigación de la presente tesis es el estudio teórico-computacional de las propiedades físicas y de transporte de hetero-estructuras de 1D y 2D empleando métodos computacionales tales como simulaciones de MD (del inglés, *molecular dynamics*), funciones de Green combinadas con el método DFTB (del inglés, *density functional tight-binding*) y cálculos DFT (del inglés, *density functional theory*). Por un lado, con el objetivo de cuantificar la influencia del dopaje sobre las propiedades cuánticas del transporte térmico y electrónico en CNTs *armchair* (6, 6) dopados con BN siguiendo diversos patrones de distribución y concentraciones de dopaje [29], y también de proporcionar adecuados diseños de dispositivos que posean buena eficiencia termoeléctrica basados en hetero-nanotubos de BNC (véase el capítulo 4). Por otro lado, con el objetivo de determinar la influencia de la temperatura sobre las propiedades del transporte térmico clásico en hetero-nanocintas de GE/hBN (con estructuras asimétricas depositadas en diversos sustratos) [30], y hetero-nanocintas de GE/X (con estructuras simétricas, donde $X=\text{hBN}$, hSiC , GA), y también de identificar los factores influyentes en la transferencia de calor y así proporcionar una vía confiable para el diseño de diodos térmicos (véase el capítulo 5). Adicionalmente a lo anterior, se estudia las propiedades electrónicas del proceso

²Los sistemas 1D estudiados son: hetero-nanotubos de C y BN. Los sistemas 2D estudiados son: hetero-nanocintas de GE/hBN, GE/hSiC, GE/GA y *nanosheets* de hBN hidrogenado. Vale la pena mencionar que también se estudió la estabilidad y comportamiento térmico de sistemas 0D (detalles en el apéndice A).

de adsorción (quimisorción) de la molécula formaldehído (CH_2O) sobre el sustrato de hBN funcionalizado con hidrógeno bajo una reacción auto-propagante [31], con el objetivo de cuantificar la aplicación potencial como sensor ambiental o sensor de moléculas (véase el capítulo 6).

El contenido del presente trabajo de tesis esta organizado de la siguiente manera:

- § **Capítulo 2:** Se exponen las formas gráficas de la familia del carbono, y se revisan las propiedades físicas y de transporte de las estructuras de C y BN de 1D y 2D, como el GE, CNT, hBN, BNNT, GE/hBN, entre otros.
- § **Capítulo 3:** Se revisan los conceptos teóricos de tres métodos computacionales (como DFT, DFTB-NEGF, y MD) para determinar las propiedades físicas (electrónicas y térmicas) y de transporte de las hetero-estructuras hexagonales de 1D y 2D.
- § **Capítulo 4:** Se presenta y discute la influencia del dopaje sobre las propiedades termo-eléctricas del transporte cuántico en hetero-nanotubos de BNC *armchair* (6, 6), variando el patrón de distribución y concentración de dopaje.
- § **Capítulo 5:** Se presenta y discute la influencia de la temperatura (temperatura de sustrato, temperatura media y temperatura *bias*) sobre las propiedades térmicas del transporte clásico en hetero-nanocintas de GE/X (X=hBN, GA, hSiC), incluyendo efectos de la interface en estas hetero-estructuras.
- § **Capítulo 6:** Se muestran y discuten las propiedades electrónicas del proceso de quimisorción de la molécula CH_2O sobre el sustrato de hBN funcionalizado con hidrógeno, además se observa una reacción auto-propagante en este tipo de sistemas.
- § **Capítulo 7:** Finalmente, en este capítulo se argumentan las conclusiones de los resultados discutidos en los tres capítulos anteriores y se enuncian las perspectivas relacionadas con el presente trabajo.

Capítulo 2

Hetero-estructuras hexagonales basadas en C y BN

Las hetero-estructuras hexagonales formadas por dos o más especies atómicas están surgiendo como una nueva clase de materiales debido a sus propiedades excepcionales y modulables, que provienen de las combinaciones de sus elementos. Un grupo particular de estos sistemas compuestos son las estructuras gráficas con hibridización sp^2 tipo GE (hBN). Por lo tanto, en el presente capítulo se exponen las formas gráficas que presentan la familia del carbono, como un caso particular a estos sistemas híbridos en estudio, incluso se hace una revisión de las propiedades físicas y de transporte electrónico y térmico de las estructuras hexagonales puras e híbridas.

2.1. Estructuras gráficas del carbono

Un buen ejemplo para comprender de mejor manera a las estructuras hexagonales puras e híbridas es discutir la hibridización de la familia del carbono, debido a que las propiedades e incluso la forma como reaccionan químicamente dos sistemas se debe al tipo de hibridización existente entre ellos. El átomo de carbono ocupa la sexta posición en la tabla periódica de elementos químicos, ya que tiene seis electrones que ocupan los orbitales atómicos: $1s^2$, $2s^2$, y $2p^2$. En consecuencia, tenemos cuatro electrones de valencia ($2s^2 2p^2$), es decir, cada átomo de carbono tiene la capacidad de formar hasta cuatro enlaces covalentes fuertes con los átomos vecinos.

Ciertamente, la riqueza de las formas gráficas de la familia del carbono proviene de la gran variedad de redes complejas que pueden formar [7], como por ejemplo los fullerenos demostraron en 1985 que el carbono puro (diamante y grafito) en sí mismo posee la capacidad de formar estructuras diferentes y estables [32]. Posteriormente, con la identificación de CNTs en 1991 [33], se incrementaron la lista de estructuras de carbono, incluso inmediatamente después se sumaron los nanotubos de pared doble y de pared múltiple (MWCNTs, del inglés *multi-walled carbon nanotubes*), hasta que finalmente se descubrieron laminas de GE en 2005 [34], completando la lista de estructuras cristalinas de carbono puro de cero, uno, dos y tres dimensiones. Vale mencionar, que dentro de la familia del carbono también existen algunas moléculas orgánicas que incluso son bloques de construcción de la propia vida en este planeta.

Hibridización de los orbitales del carbono: sp^n

Los materiales de carbono puro se pueden clasificar en dos grupos principales dependiendo de su hibridación sea; sp^3 o sp^2 . La hibridación es un solapamiento de orbitales

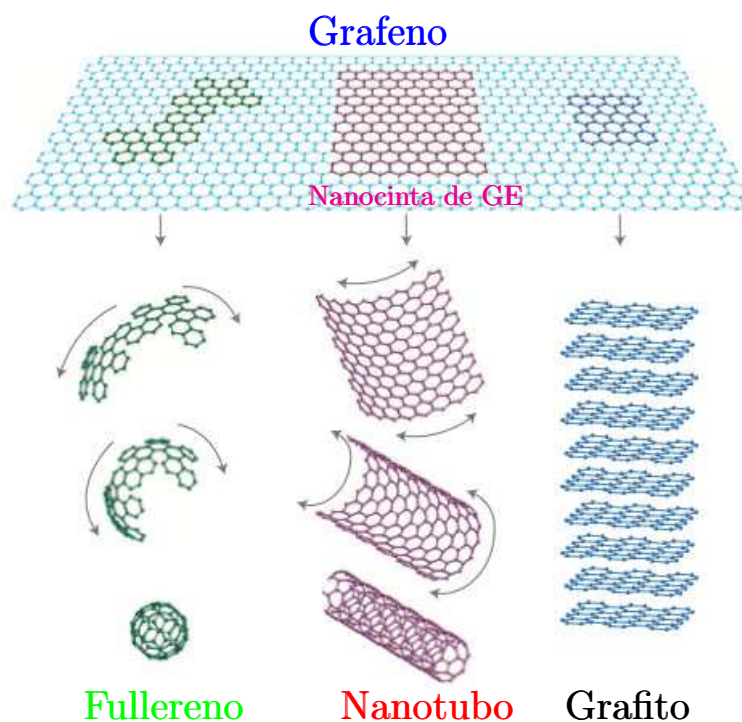


FIGURA 2.1: Formas gráficas del carbono, donde a partir de un pedazo o nanocinta de GE se puede obtener enrollando un fullereno o un nanotubo. Adicionalmente, apilando las nanocintas de GE obtenemos el grafito (Imagen tomada de la referencia [35]).

atómicos¹, que ocurre en el mismo átomo y se produce siempre para aumentar la energía de enlace del átomo con sus vecinos. Por ejemplo, en el átomo de carbono se forman los llamados enlaces σ y los orbitales restante p_z , que son perpendiculares a los enlaces σ , también pueden unirse a otros átomos de carbono vecino, formando los enlaces π , que son relativamente débiles.

Comencemos por denotar a la hibridación sp^n ($n=1, 2$, y 3) como una combinación lineal de orbitales $2s$ y $2p$. En la hibridación sp^n , se forman $(n+1)$ enlaces σ por átomo de carbono, mientras que $4 - (n+1)$ electrones están en los orbitales π que son importantes para determinar las propiedades de transporte. Además, de las dos estructuras gráficas conocidas del carbono, como diamante y grafito, el carbono aparece en otras formas, las cuales son los fullerenos, los CNTs y el GE [7]. A partir de la estructura bi-dimensional del GE, es posible derivar la geometría de la familia del carbono. (véase la figura 2.1).

La hibridación sp forma dos enlaces covalentes y dos enlaces π muy débiles. La estructura está definida por un eje único donde los enlaces σ se alinean, formando así en su mayoría formas poliméricas de cadenas lineales (véase la figura 2.2). Por ejemplo, algunos compuestos orgánicos típicamente reactivos son los alquinos con su caso más simple el acetileno ($HC \equiv CH$). Los compuestos de carbono que muestran estructuras planares son generadas

¹Este modelo fue desarrollado por primera vez por Linus Pauling en 1931 para explicar las formas y los órdenes de enlace observados en las moléculas [36], además, se ha convertido en un enfoque heurístico efectivo ampliamente utilizado por físicos y químicos.

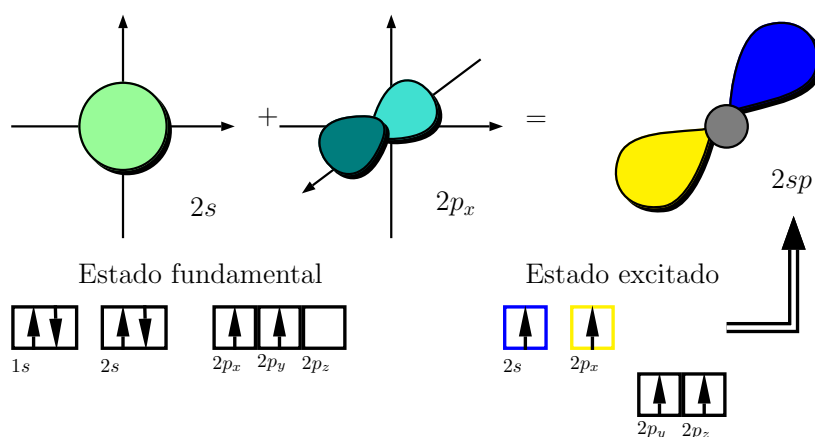


FIGURA 2.2: Representación de la combinación lineal de dos orbitales $2s$ y $2p$ que produce dos orbitales $2sp$, formando una configuración lineal de enlaces σ .

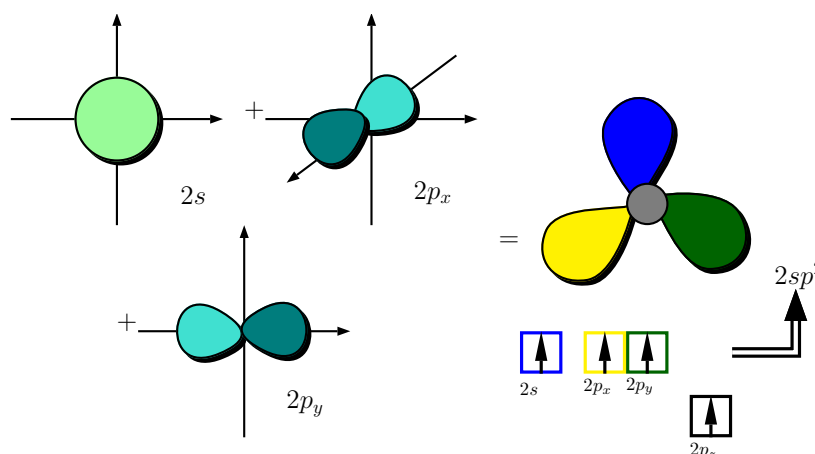


FIGURA 2.3: Representación de tres orbitales híbridos $2sp^2$, el cual se obtiene combinando el orbital $2s$ y dos orbitales $2p$, formando una configuración trigonal plana de 120° entre sí. El orbital $2p$ restante están perpendicular a este plano.

por la hibridación sp^2 , tal como se puede observar en la figura 2.3. En este caso, los orbitales $2s$ y los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se combinan para formar tres orbitales σ con gran amplitud en la dirección de los tres átomos vecinos más cercanos, cuya distancia de enlace es $a_{C-C}=1.42$ Å. Estos átomos unidos están situados en el mismo plano y se distribuyen simétricamente alrededor del átomo central. Esta geometría de unión se encuentra en la base de la estructura en zigzag del trans-poliacetileno y de la red de panal de abeja del grafito. La hibridación sp^3 es la que caracteriza la estructura cristalina del diamante, con los cuatro electrones distribuidos entre los cuatro enlaces σ , donde se observa una forma tetragonal con los cuatro vecinos más cercanos (véase la figura 2.4). Las cuatro direcciones tetraédricas de estos enlaces determinan la estructura tridimensional del diamante. El caso particular de la molécula con hibridación sp^3 es la molécula orgánica metano CH_4 .

Por consiguiente, el carbono no se limita a estados propios de energía atómica única para formar enlaces químicos, sino que tiende a solapar los orbitales $2s$ y $2p$ energéticamente

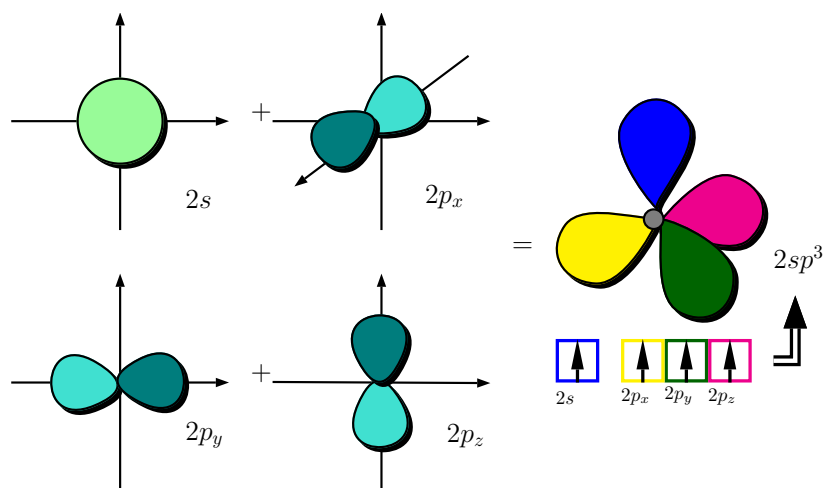


FIGURA 2.4: Representación de la combinación de tres orbitales $2p$ y un orbital $2s$ que genera cuatro orbitales híbridos $2sp^3$, formando una configuración tetraédrica de $109,5^\circ$ entre sí.

cercanos, formando combinaciones lineales de varias maneras [37], como podemos ver a continuación:

- § La hibridación de los orbitales $2s$ y $2p$ proporciona dos orbitales sp en direcciones totalmente opuestas:

$$|2sp\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle + |2p_y\rangle) \quad (2.1)$$

$$|2sp\rangle_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle - |2p_y\rangle) \quad (2.2)$$

Esta hibridización es relevante en moléculas orgánicas, y no prevalece en estructuras de carbono puro.

- § La hibridación del orbital $2s$ con dos orbitales $2p$ diferentes dan como resultado tres orbitales sp^2 :

$$|2sp^2\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}|2s\rangle + 2|2p_x\rangle) \quad (2.3)$$

$$|2sp^2\rangle_b = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}|2s\rangle - |2p_x\rangle + \sqrt{3}|2p_y\rangle) \quad (2.4)$$

$$|2sp^2\rangle_c = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}|2s\rangle - |2p_x\rangle - \sqrt{3}|2p_y\rangle) \quad (2.5)$$

Estos orbitales son capaces de formar enlaces covalentes fuertes con otros átomos de carbono. El orbital restante p_z no hibridizado está ubicado perpendicular al plano y puede unirse con los orbitales p_z paralelos de los átomos vecinos, formando el orbital π fuertemente deslocalizado, el cual es responsable de las propiedades de transporte y de la estructura electrónica.

- § Finalmente es posible una hibridación del orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$, dando como resultado cuatro orbitales sp^3 equivalentes, tales como:

$$|2sp^3\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{12}}(\sqrt{3}|2s\rangle + \sqrt{9}|2p_z\rangle) \quad (2.6)$$

$$|2sp^3\rangle_b = \frac{1}{\sqrt{12}}(\sqrt{3}|2s\rangle - |2p_z\rangle + \sqrt{8}|2p_x\rangle) \quad (2.7)$$

$$|2sp^3\rangle_c = \frac{1}{\sqrt{12}}(\sqrt{3}|2s\rangle - |2p_z\rangle - \sqrt{2}|2p_x\rangle + \sqrt{6}|2p_y\rangle) \quad (2.8)$$

$$|2sp^3\rangle_d = \frac{1}{\sqrt{12}}(\sqrt{3}|2s\rangle - |2p_z\rangle - \sqrt{2}|2p_x\rangle - \sqrt{6}|2p_y\rangle) \quad (2.9)$$

Estos orbitales forman fuertes enlaces covalentes con los átomos vecinos en las tres direcciones. Sin embargo, los orbitales están electrónicamente inactivos debido a su baja energía.

Estructura hexagonal del carbono bi-dimensional

El GE es en realidad el bloque de construcción más básico para la comprensión teórica de todas las demás estructuras de carbono con hibridización sp^2 . El grafito², se puede representar como una apilación de hojas de GE, los nanotubos y fullerenos se pueden visualizar como un GE enrollado. Por otro lado, es preciso destacar que durante mucho tiempo se creyó que los cristales uni- y bi-dimensionales no existían en la naturaleza, basándose en un razonamiento teórico que mencionaba que la fluctuación de la longitud de los enlaces individuales se sumaría logarítmicamente a lo largo de la distancia atómica [38, 39], destruyendo el orden de largo alcance que define a un cristal, por lo que, en 3D los desplazamientos convergían con la distancia atómica permitiendo un cristal estable. Obviamente, este argumento no impide que existan monocapas de GE suspendidas libremente (*free-standing*), tal vez debido a que las fluctuaciones observadas (ondulaciones) en la tercera dimensión ayudan a estabilizar la estructura [37].

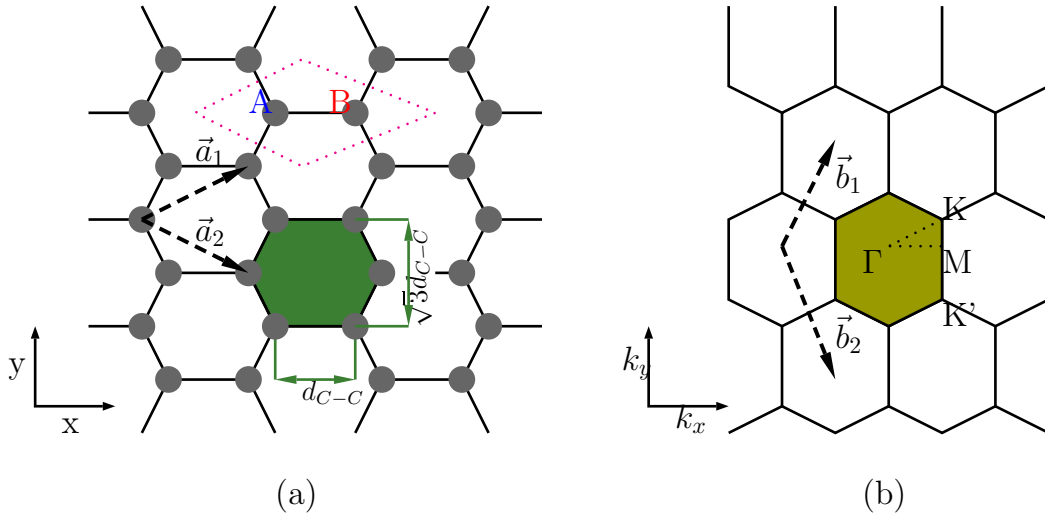


FIGURA 2.5: (a) Esquema de la estructura del GE en el espacio real, donde se observa la celda unitaria y los vectores de red \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . (b) Representación de la primera zona de Brillouin del GE con sus vectores recíprocos \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , y los puntos de alta simetría (Γ , K , M).

El GE es considerado como un cristal bi-dimensional siendo la última incorporación a la familia del carbono obtenido experimentalmente [34], con una estructura hexagonal tipo

²El grafito es el alótropo químicamente más estable del carbono puro, y se encuentra en la naturaleza como un policristal con granos bastante pequeños hasta unos pocos micrómetros.

panal de abeja. La distancia entre átomos vecinos es $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$, la constante de red es $a = \sqrt{3}d_{C-C} = 2,46 \text{ \AA}$. La red recíproca es también trigonal, resultando la primera zona de Brillouin en una forma hexagonal como la estructura del espacio real, la cual aparece rotada en 90° . En la figura 2.5 (a) se puede observar la red del GE con una base de 2 átomos (2 subredes A y B), donde los vectores unitarios están definidos como: $\vec{a}_1 = (\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2})$ y $\vec{a}_2 = (\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2})$. Asimismo, en la figura 2.5 (b) se tiene los vectores del espacio recíproco que están dados por: $\vec{b}_1 = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a})$ y $\vec{b}_2 = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a})$, correspondiente a una constante de red de $4\pi/\sqrt{3}a \approx 5,11 \text{ \AA}$, donde se define una identidad para dichos vectores como $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. También se define la zona de Brillouin reducida por la unión de los puntos de alta simetría ($\Gamma \rightarrow K \rightarrow M$), estos puntos están ubicados en el centro, el vértice y el medio de un lado del hexágono, respectivamente.

Un detalle importante de los cristales de GE es que están disponibles en dos bordes u orientaciones: (i) un borde en la dirección *zigzag* que va paralelo a un vector de red del GE, (ii) y un borde en la dirección *armchair* que va paralelo a los enlaces de carbono. Mientras que los bordes en *zigzag* llevan un estado de borde electrónico [40, 41], los estados de borde fonónicos están presentes en los bordes *armchair* [42]. Estas características se vuelven especialmente relevantes para nanocintas de ancho finito³. Sin embargo, estas nanocintas de GE (GNRs, del inglés *Graphene nanoribbons*) se consideraron inicialmente como un modelo conveniente para estudiar los efectos del borde sobre las propiedades electrónicas en el GE [41], sin hacer énfasis en cómo se podrían producir de manera realista estas estructuras hexagonales finitas en esa época. Posteriormente en el año 2002, y antes del auge del GE obtenido experimentalmente en el 2004, se logró crecer GNRs estrechos y bien definidos en una superficie de TiC, reportando los modos de borde fonónicos [43]. Luego, el interés por las GNRs se incrementó, considerando estos sistemas con borde como una alternativa a los CNTs, útiles como conectores y cables cuánticos, donde experimentalmente también reportaron mediciones de conductancia en GNRs variando los anchos de la nanocinta [44]. Además, mediante cálculos teóricos reportaron que el origen de los *gaps* de energía para GNRs *armchair* surge tanto del confinamiento cuántico como del efecto de los bordes, y para los GNRs *zigzag* aparecen debido a un potencial de la subred escalonado en la red hexagonal debido a la magnetización de los bordes [45].

La estructura de las GNRs puede obtenerse directamente a partir del CNT de pared simple (SWCNT, del inglés *Single-walled carbon nanotube*) de diversas quiralidades (véase la figura 2.1). Esto lleva a la convención no establecida de que desenrollar un SWCNT *armchair* da como resultado un GNR *zigzag* y desenrollando un SWCNT *zigzag* da un GNR *armchair*. Es decir, la clasificación de las GNRs individuales sigue una convención diferente a la de los SWCNTs. Un (N, N) SWCNT *armchair* se desenrolla en un GNR *zigzag* con un ancho de $N_{zz} = 2N$ nudos de carbono *zigzag*. Un $(N, 0)$ SWCNT *zigzag* se desenrolla en un GNR *armchair* con un ancho de $N_{ar} = 2N$ líneas de dímeros de carbono (véase la figura 2.6). Los valores impares de N_{ar} y N_{zz} se refieren a una GNR asimétrica que no se puede construir al desenrollar los SWCNTs.

³Las nanocintas de GE son tiras de GE con un ancho inferior a $50nm$, que puede presentar bordes *zigzag*, *armchair* o quiral.

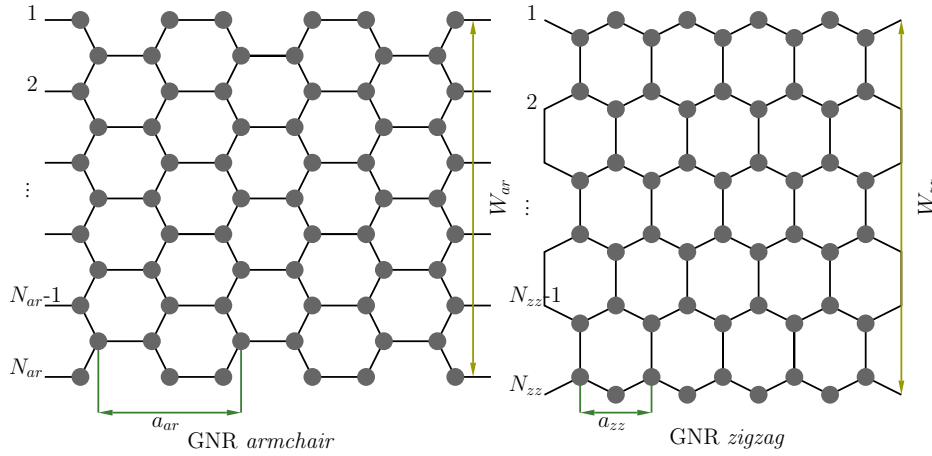


FIGURA 2.6: Esquemas de dos tipos de bordes en el GE: GNRs *armchair* y GNRs *zigzag* son caracterizados por el número N_{ar} de líneas paralelas a los dímeros de carbono, y por el número N_{zz} paralelo a los nudos zigzag, con un ancho de W_{ar} y W_{zz} , respectivamente.

2.2. Grafeno y nitruro de boro hexagonal

Características generales

La exploración experimental y teórica de los materiales 2D están siendo investigadas desde la pasada década debido a sus potenciales aplicaciones para la siguiente generación de micro- y nano-dispositivos electrónicos modernos [21, 6] (véase la figura 2.7 (b)). Estos materiales 2D pertenecen a una familia con estructura hexagonal con geometría plana, *puckered*, o *buckled* [46, 9], donde todos estos sistemas presentan una estructura similar al GE (véase la figura 2.7 (a)). Asimismo, estos sistemas están abriendo un concepto nuevo dentro del transporte térmico denominado *nanophononics* [47, 48], diseñando en base a estos sistemas diodos, transistores, y memorias térmicas. Recientemente, los investigadores están explorando nuevas aplicaciones de los materiales híbridos 2D, como almacenamiento de hidrogeno [49, 50], catálisis verde [51], membranas para desalinación [52, 53], celdas solares [54], entre otras aplicaciones.

En la actualidad, los materiales con estructura hexagonal más populares y ampliamente explorados por la comunidad científica son el GE y el hBN, en general, el nitruro de boro (BN) es prácticamente un material estructurado de manera similar al carbono. El BN consta de un número igual de átomos de B y N, existiendo en varias formas cristalinas, como planares (tipo GE) y tubulares (tipo CNT). Por lo tanto, esto sugiere que el GE y hBN poseen propiedades estructurales, mecánicas y térmicas similares entre ellos [55]. Además, el nanotubo de nitruro de boro (BNNT) también tiene una analogía estructural con el CNT y posee algunas propiedades también similares con los CNTs [56, 20]. Esta similitud entre el C y BN se debe principalmente a su tipo de enlace, estructura específica, y polimorfismos entre ellos [57], puesto que el B y N pertenece al grupo *III* y *V* de la tabla periódica y el C al grupo *IV*. Sin embargo, el BN posee momentos dipolares locales debido a la diferencia en la electronegatividad de los átomos de B y N, es decir, el enlace B-N contiene un componente iónico [57, 58]. Esta polaridad puede alterar tanto las propiedades electrónicas como ópticas del sistema al formar hetero-estructuras de C y BN debido al carácter de dicho orbital molecular.

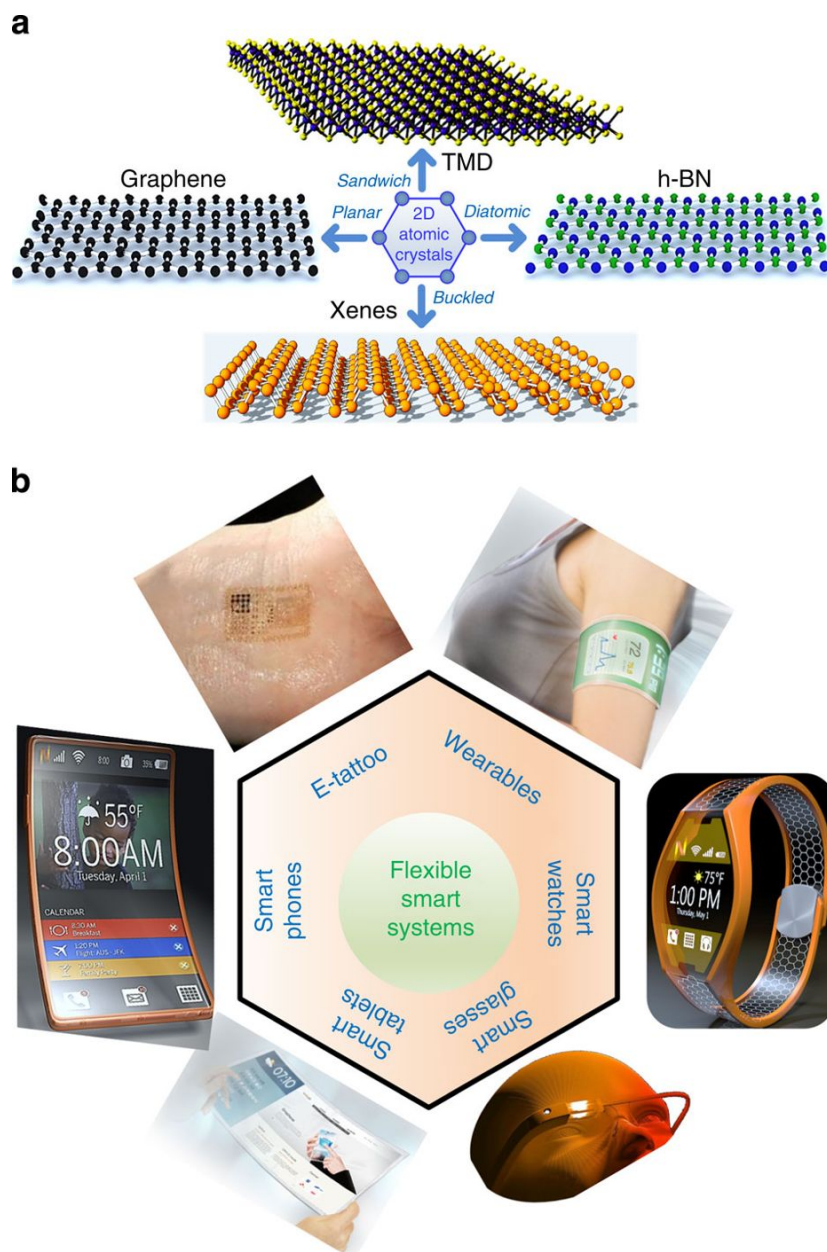


FIGURA 2.7: (a) Ilustración de algunas estructuras hexagonales 2D. (b) Ejemplos de algunas funciones que pueden cumplir estos sistemas 2D en aplicaciones electrónicas, ópticas, y mecánicas (Imágenes tomada de la referencia [21]).

Por ejemplo, posterior al descubrimiento del GE [34, 35], se observó que este presenta propiedades excepcionales como: una gran resistencia mecánica [59, 60], buena conductividad eléctrica [35], alta conductividad térmica [61, 62, 59], transparencia óptica [63], alta interfase térmica [64], propiedades químicas y electroquímicas [65]. Por esta razón, este sistema ha motivado a los investigadores a descubrir maravillosas aplicaciones como la capacidad de refuerzo para adaptarlas a materiales poliméricos [66, 67]. Además, diferentes morfologías (*nanosheets*, *nanoribbons*, *nanoporous* dopados y sin dopar) desempeñan roles importantes en la determinación de la fuerza y la resistencia al daño de estos refuerzos de carbono en polímeros.

Similarmente al GE, el hBN exhibe también extraordinarias propiedades mecánicas [68], alta conductividad térmica [68], ancha banda estable [68], propiedades ópticas como absorción ultravioleta (UV) y luminiscencia [69], piezoelectricidad superior [70], propiedades no citotóxicas [71], y aplicaciones a altas temperaturas por su estabilidad a altas temperaturas [72, 73]⁴. Para comparar en forma cuantitativa las propiedades del GE y hBN existen diversas tablas comparativas en la literatura [68, 75]. Adicionalmente, los BN se sintetizan en varias categorías de forma similar al carbono, como los BNNTs, los *nanosheets* (BNNs), los fulborenos, los *nanowires*, las nanocintas de hBN (BNNRs, del inglés *hexagonal boron nitride nanoribbons*), y nanoconos.

Técnicas experimentales de síntesis y caracterización

En estos años, se han desarrollado una gran variedad de técnicas experimentales tanto para la síntesis como para la caracterización de estructuras hexagonales [9, 76]. La variedad de métodos para sintetizar un gran tamaño de GE y hBN están siendo actualmente exploradas al igual que la síntesis de hetero-estructuras de C y BN [55]. Mencionaremos algunos de estos métodos universalmente utilizados por diferentes investigadores. Por ejemplo, la preparación del GE puede ser clasificada en métodos físicos y químicos, incluyendo *mechanical peeling* o exfoliación mecánica [16, 34, 35], *molecular beam epitaxial* o crecimiento epitaxial [77], deposición química de vapor (CVD, del inglés *Chemical Vapor Deposition*) [78, 79], método de descarga de arco [80], ablación láser [81], expansión térmica baja [82], corte desde nanotubos [83], catálisis de metales [84], entre otros [85]. En los últimos años está habiendo un progreso en el crecimiento directo de GE en sustratos semiconductores y aislantes [79, 86]. La preparación de hBN también tiene rutas similares de síntesis al GE donde algunos métodos incluyen síntesis de alta temperatura (descarga de arco y ablación láser [87]) y temperatura media-baja como: separación mecánica [88], CVD [89, 90], síntesis de exfoliación química [91], molienda mecánica [92], entre otras técnicas [87, 93]. Además, en la presente década, los métodos de síntesis de hetero-estructuras 2D de C y BN, como BNC (forma planar) y de GE/hBN (forma coplanar o forma apilada), se han convertido en un tema candente de investigación, donde se desarrollan técnicas y métodos cada vez más confiables y limpios de desorden, reconstrucción, o limpios de presencia de grupos funcionales. Algunos de estos métodos de síntesis son: *Wet transfer method* [94], método de exfoliación de fase líquida [95], método de transferencia en seco [96], CVD para hetero-estructuras de BNC [97, 98, 99] y GE/hBN [100] o ambas [101, 99], método epitaxial de fase gaseosa [102], método de co-segregación [103], deposición por *sputtering* [25, 99], entre otros.

En la misma línea, mencionaremos algunas de las técnicas utilizadas para caracterizar experimentalmente estos sistemas (GE, hBN, BNC, y GE/hBN), como por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) [78, 81, 87], la microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) [80, 86, 103], TEM de alta resolución (HRTEM, del inglés *High Resolution TEM*) [80, 87, 89, 98], la microscopía de efecto túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) [87], la espectroscopía Raman [86, 96, 102, 103, 97], la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [86, 95, 103], la difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-ray Diffraction*) [92, 104], la microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) [86, 90, 94], entre otras. En este contexto, existen muchos reportes publicados sobre la medida experimental de las propiedades electrónicas, térmicas, mecánicas, etc, tanto para el GE y hBN como fue comentado en la subsección anterior, y en menor grado para las hetero-estructuras de BNC y de GE/hBN. Sin embargo, el hecho de que estas técnicas

⁴Los materiales basados en BN usados como refuerzos son buenos candidatos para diversas aplicaciones, debido a su estabilidad en el aire o entornos oxidantes y altas temperaturas alrededor de 700 C° [74].

experimentales son más precisas, prácticas y costosas, todavía enfrentan algunos desafíos para caracterizar materiales y en especial a las hetero-estructuras hexagonales [76].

Vale la pena mencionar, que los métodos tanto experimental y computacional son usados para explorar diferentes mecanismos de caracterización [75, 104], e incluso en algunos casos completa el estudio de la propia síntesis de materiales hexagonales [105]. En otras palabras, las herramientas computacionales se convirtieron en un complemento necesario que permite que la teoría y el experimento se confronten con resultados sin precedentes. No obstante, la mejora de la capacidad computacional (velocidad de procesamiento) está motivando a los investigadores a explorar y emplear diferentes métodos computacionales como una alternativa viable a los experimentos costosos. Como se comentó, estos métodos de simulación sirven también para caracterizar y son basados en los enfoques teóricos de la mecánica cuántica y la mecánica clásica (véase el capítulo 3).

2.3. Propiedades físicas y de transporte

Hetero-estructuras 1D: CNT y BNNT

Los CNTs han sido y son aún sistemas promisorios para diversas aplicaciones desde su descubrimiento experimental en la década de 1990 [33, 106, 107]⁵, debido a sus propiedades inusuales como: estructurales, mecánicas, térmicas, y de transporte [109, 7, 110], las cuales dependen de su diámetro y quiralidad (n, m) [7]. En contraste, los BNNTs fueron predichos teóricamente en 1994 [111, 112], y en los años posteriores estos fueron sintetizados [113, 114, 115]. Los BNNTs poseen alto módulo elástico [116], estabilidad térmica a altas temperaturas y alta resistencia a la oxidación comparados con los CNTs [116, 73]. A pesar de que los CNTs y BNNTs poseen una estructura similar, sus propiedades electrónicas son distintas, es decir, los BNNTs son semiconductores con un *bandgap* amplio de ~ 5.5 eV [111]. Este comportamiento es independiente de la quiralidad (n, m) , del diámetro, y de diferentes tensiones mecánicas [117]. Mientras que, los CNTs *armchair* (n, n) son metálicos con un ancho de banda cero y los CNTs *zigzag* $(n, 0)$ son semi-metales o semiconductores con un ancho de banda finito alrededor de la energía de Fermi entre las bandas de valencia y conducción [118, 7].

Por un lado, existen estudios previos sobre el transporte electrónico en CNTs con influencia del dopaje, donde el dopaje con átomos de B-N en los CNTs influye en las propiedades electrónicas al incorporar nuevos estados aceptores y estados donantes, generados por el dopaje cerca del nivel de Fermi [119, 120]. Además, el magnetismo se ha predicho en los hetero-nanotubos de C y BN, donde la polarización de espín generado en la región de interface del dopaje conduce a la formación de estados ferromagnéticos itinerantes unidimensionales [11]. No obstante, los estudios sobre hetero-nanotubos de C y BN están mostrando resultados excepcionales. Por ejemplo, Nevidomskyy y colaboradores estudiaron la impureza sustitutiva del nitrógeno en los SWCNTs *zigzag* y *armchair* a través de cálculos de DFT [121], reportando la formación de un enlace covalente entre las impurezas del N y los átomos de C. A su vez, Yu y colaboradores investigaron las energías de formación de

⁵Es preciso comentar, que cuando una hoja de GE se enrolla y se une en un SWCNT, la curvatura también puede romper la simetría de reflexión y aumentar la razón de dispersión de los fonones (ZA). Este efecto resulta en una conductividad térmica decreciente cuando el diámetro de SWCNT se reduce a un valor crítico ~ 1.5 nm para una longitud de $3 \mu m$ [108]. Para diámetros por debajo de este valor crítico, se incrementa el confinamiento de los fonones a lo largo de la circunferencia del SWCNT, aumentando la energía entre las sub-bandas de los fonones y empujando los modos ópticos a frecuencias más altas [108]. En consecuencia, la dispersión entre los modos ópticos y los modos acústicos se suprime en los SWCNT de diámetro pequeño, lo que aumenta la conductividad térmica al disminuir el diámetro.

SWCNTs *zigzag* con impurezas de sustitución de N, observando que estas energías dependen del diámetro del tubo, tal como las estructuras electrónicas dependen de los sitios que ocupan dos átomos de N en el hexágono, por lo que los estados de las impurezas pueden estar cerca o lejos del fondo de la banda de conducción [122]. Otros investigadores estudiaron el dopaje de B y N en SWCNTs (5, 5) y (8, 0) con una aproximación del método de gradiente generalizado, donde determinaron que cuando se forman los dominios de B-N en los SWCNTs, las energías de formación y energías cohesivas en el tubo aumentan con el incremento del dopaje de B-N [119]. Es preciso mencionar que uno de los principales efectos revelados en estos estudios es la posibilidad de modificar significativamente el *bandgap* electrónico en un amplio rango variando la composición química en lugar de realizar modificaciones geométricas [123, 11, 120], como las generadas mediante tensión o compresión. A pesar de muchas dificultades involucradas en su síntesis, los hetero-nanotubos de BNC se han sintetizado con éxito mediante métodos como la descarga de arco [124], vaporización por láser [125], CVD [126], entre otros.

Por otro lado, los reportes de la influencia del dopaje en el transporte térmico de CNTs mencionan también una reducción tanto del coeficiente de transmisión de fonones como de su conductancia térmica. Por ejemplo, Savic y colaboradores respondieron a un tema controvertido sobre el origen de la reducción de observables en la conductividad térmica en los CNTs y BNNTs desordenados por isótopos [127]. Ellos analizaron que los efectos de localización no pueden ser observados en las mediciones de la conductividad térmica, este efecto se mostró como una consecuencia de la dispersión difusiva de fonones. Adicionalmente, se encontró que los fenómenos de interferencia debido a la dispersión múltiple son importantes para las propiedades de conducción térmica de las muestras de alta concentración de isótopos (10 %). Stewart y colaboradores examinaron el transporte térmico a través de SWBNNTs (del inglés, *Single-Walled Boron Nitride Nanotubes*) utilizando un formalismo de transporte de funciones de Green atomísticas a partir de cálculos DFT [128], desarrollaron un modelo de dispersores independientes para defectos de ^{10}B para dar cuenta de la dispersión de fonones mediante isótopos que se encuentran en los BNNTs puros. Encontrando que dicha dispersión reduce el transporte de fonones a frecuencias muy altas. Otros trabajos previos también obtuvieron información del coeficiente de transmisión de fonones, desde la técnica de funciones de Green, para ilustrar un tratamiento de factibilidad de los fonones en SWCNTs con defectos y con dopaje [129, 130]. Es preciso comentar que existe un dato muy importante respecto a la conductancia térmica de fonones, el cual muestra un comportamiento lineal a temperaturas muy bajas, donde los fonones ópticos están congelados y solo están presentes los fonones acústicos [131, 129, 132]. Este comportamiento corresponde a la conductancia térmica cuantizada ($4\kappa_0 = 4[\pi^2 k_B^2 T / 3h] \times \text{modo acústico}$) en CNTs y BNNTs a temperaturas bajas [133, 134].

Hetero-estructuras 2D: GNRs y BNNRs

Los materiales bi-dimensionales brindan alternativas fascinantes de aplicación y actualmente son candidatos idóneos para la manipulación de flujo térmico [135], sistemas como el GE, hBN, dicalcogenuros de metales de transición (TMDC, del inglés *transition metal dichalcogenides*), entre otros, están atrayendo un gran interés a investigadores debido a sus propiedades físicas modulables [16, 17, 18, 19]. Además, se ha demostrado que el GE muestra una conductividad térmica demasiado alta entre 4800 y 5300 W/m-K [136, 137], medido experimentalmente y calculado teóricamente, excediendo a su contraparte macroscópica del grafito ($\sim 2000 \text{ W/m-K}$). Dicho resultado sugiere que el GE es una mejor opción para la difusión de calor, a diferencia de los metales comúnmente usados [138]. Además, el hBN es eléctricamente aislante y un conductor de calor a diferencia del GE que tiene una alta

conductividad eléctrica y térmica. Estas propiedades del hBN, en combinación con el GE, hacen que la hetero-estructura sea un excelente candidato como material de manipulación del flujo térmico, incluso donde se requiere aislamiento eléctrico [139]. Experimentalmente, se ha demostrado el primer rectificador o diodo térmico de tres terminales de estado sólido basado en VO₂ con rectificación del flujo de calor alto [140]. No obstante, existen otros reportes experimentales sobre rectificadores térmicos basados en CNT y BNNT con carga de masa asimétrica [141], y de óxido de GE reducido [48], los cuales muestran una perspectiva de que la realización de dispositivos térmicos con materiales basados en C y BN son tecnológicamente viables. Avances experimentales más recientes en la rectificación térmica en la nanoescala se discuten en la referencia de H. Liu y colaboradores [142].

Aunque la mayoría de estas investigaciones se han centrado naturalmente en el estudio de sistemas puros, las hetero-estructuras 2D también ofrecen una nueva vía para el transporte térmico modulado. Por ejemplo, las hetero-uniones de nanocintas o hetero-nanocintas de GE/hBN coplanares se están estudiando ampliamente debido a la pequeña diferencia en su parámetro de red ($\sim 2\%$) desde los precursores puros [26, 13, 27, 28]⁶, y la síntesis del GE híbrido coplanar y monocapas de hBN se ha reportado con éxito en varios estudios [27, 28]. En particular, reportan que las hetero-nanocintas de GE/hBN coplanares pueden ser semimetálicas o semiconductoras, según la forma en que las GNRs están incrustadas en la matriz del hBN [143]. Hong y colaboradores han encontrado, mediante el uso de simulaciones de NEMD, que la resistencia térmica de la interface disminuye al aumentar la longitud de la hetero-unión de GE/hBN, y a su vez aumenta al incrementar la deformación por tensión independientemente de la dirección del flujo de calor [144]. Sin embargo, Chen y colaboradores han demostrado que la corriente de calor se extiende preferentemente desde el dominio hBN al GE, lo que mejora la rectificación térmica en estas hetero-uniones [13]. Este comportamiento también se observó en otros trabajos y se puede atribuir al efecto de resonancia entre los modos vibracionales *out-of-plane* del GE y hBN en la región de frecuencias bajas [13, 145], además reportaron recientemente la influencia de la interacción del sustrato con las hetero-uniones [145]. También, reportaron un valor mínimo en la conductividad térmica en las super-redes de GE/hBN, utilizando las técnicas de funciones de Green [146], donde el tipo de enlace (C-N o C-B) a lo largo de la interface controla sensiblemente la probabilidad de dispersión entre los canales de transporte de fonones disponibles [147].

Adicionalmente, la conductancia térmica en la interface, la resistencia de Kapitza, la conductividad térmica, y la rectificación térmica juegan un papel importante en la definición de las propiedades de transporte térmico de hetero-uniones 2D. Algunas de estas hetero-uniones 2D han sido estudiados tanto en trabajos teóricos como experimentales, por ejemplo en el GE/hBN [148, 149, 150, 151, 152, 13, 144, 153, 145], GE/SE (siliceno) [154, 155, 156], GE/MoS₂ [157, 158, 159, 153, 160], GE/GA (GE completamente hidrogenado) [161, 162, 163], GE/WSe₂ [164], y GE/BP (*black phosphorene*) [165, 166]. Además, la resistencia térmica del contacto en hetero-uniones de GE/hBN fue calculada utilizando simulaciones NEMD, la cual disminuye de 41 a 24 ($10^{-11} K m^2 W^{-1}$) cuando la temperatura media aumenta de 200 a 600 K, para una longitud de 40 nm [144]. Asimismo, la conductancia térmica medida via espectroscopía Raman en GE y hBN a temperatura ambiente es de $52.2 \pm 2.1 MW/m^2 K$ que es ~ 3 veces más grande que GE y MoS₂ [153]. Por otro lado, Liu y colaboradores reportaron que la conductancia térmica de la interface de la hetero-unión híbrida GE/SE aumenta con la temperatura media pero también con la longitud hasta que alcanza un valor de saturación de $\sim 250 MW/m^2 K$ a través de simulaciones de MD. Además, la rectificación térmica

⁶Las hetero-uniones basadas en nanocintas de GE, consisten en GNRs unidas coplanarmente a otros materiales 2D.

disminuye al aumentar la longitud y la temperatura media [155, 156]. En el sistema híbrido MoS₂/GE, la conductividad térmica se puede modular mediante factores como el acoplamiento de la capa intermedia, la temperatura media y la superposición entre capas [151], donde la conductividad térmica más alta es cinco veces más que en el MoS₂ de una sola capa a 300K. Por lo que, la monocapa de MoS₂ exhibe bajas conductividades térmicas en el plano y entre planos [160].

Sin embargo, las propiedades termoeléctricas de las hetero-estructuras de GE y hBN fueron estudiadas por Chen y colaboradores, los cuales midieron la conductancia térmica de la interface ($7.4 \times 10^6 W m^{-2} K^{-1}$ [167]) y el transporte termoeléctrico (coeficiente Seebeck de $-99.3 \mu V/K$ [168]) en hetero-uniones de GE/hBN mediante el uso de una técnica de bloqueo de CA, y mediante el uso de la espectroscopía Raman midieron el gradiente de temperatura, de modo que pudieron estudiar el transporte termoeléctrico producido en las interfaces de las hetero-estructuras 2D. Estudios teóricos basados en NEFG, también reportaron que la figura de mérito (ZT) se puede mejorar incorporando hBN periódicamente en GNRs, comparados con los sistemas puros. La ZT de las hetero-uniones con bordes *armchair* es mejorada de 10 a 20 veces, mientras que para los bordes *zigzag* se mejora 2 a 3 veces su valor [169]. Esta mejora proviene del aumento combinado del coeficiente de Seebeck y la reducción de la conductancia térmica que supera la disminución de la conductancia eléctrica.

Estructuras 1D y 2D como sensores de moléculas

Adicional a todo lo anterior, los nanomateriales hexagonales 1D y 2D vienen siendo elementos útiles también para el uso en remediación ambiental. Por ejemplo, compuestos que incluyen nanocintas de GE y nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe₃O₄) son importantes para la remoción de colorantes en sistemas acuosos [170], los CNTs de pared multiple hidrosolubles funcionalizados con NPs de Fe también pueden remover componentes aromáticos del agua [171], y NPs de magnetita cargadas en varias paredes de BNNTs son usadas para remover arsénico en soluciones de agua [172]. Actualmente, estas hetero-estructuras híbridas están ganando mayor atención como materiales novedosos para aplicaciones ambientales debido a su versatilidad a diferencia del resto de contrapartes. Algunos reportes experimentales mencionan que estos materiales a base de GE son buenos sorbentes fotocatalíticos para la descontaminación ambiental, además de ser usados como membranas para el tratamiento de la desalinización de agua [173, 174]. Asimismo, las GNRs y BNNRs con poros y gran área superficial específica exhiben excelentes rendimientos de sorción para una amplia gama de aceites, petróleo, iones de metales pesados, disolventes y colorantes [175, 176]. No obstante, estas BNNRs porosas absorben aceites y disolventes orgánicos hasta 33 veces su propio peso. La ventaja de estas BNNRs saturadas es que pueden limpiarse fácilmente, para su reutilización, por combustión o calentamiento al aire libre debido a su fuerte resistencia a la oxidación [176].

Sin embargo, existen diversos reportes teóricos-computacionales donde se observan que GNRs y CNTs pueden hacer la función de sensores de diferentes moléculas como CO, NO₂, CO₂, NH₃, CH₄ y Ar. Por ejemplo, en los CNTs muestran propiedades electrónicas muy sensibles a la adsorción de ciertas moléculas, es decir, que estas moléculas se adsorben débilmente en la superficie bajo un proceso de fisisorción, siendo los CNTs donantes o receptores de carga [177]. También reportan que las propiedades electrónicas y de transporte de GNRs con bordes *armchair* son sensibles a la adsorción de NH₃, presentando un comportamiento semiconductor de tipo *n* después de la adsorción de NH₃. Otras moléculas de gas tienen poco efecto sobre la modificación de la conductancia eléctrica de GNRs, pero son detectadas

ligeramente [178]. Finalmente, comentar que las excelentes propiedades físicas de nanocintas de hBN en estado puro, con defecto, dopado, o funcionalizados crean oportunidades para potenciales aplicaciones en diferentes campos, particularmente en aquellos que involucran procesos de adsorción de diversas moléculas [179, 180, 181]. No obstante, algunos estudios teóricos muestran las ventajas de hBN puro para la adsorción de moléculas como CO_2 [182], CO [183], radicales CHO [184], quitosán [185], y formaldehído [179].

Capítulo 3

Principios teóricos de métodos computacionales

La comprensión científica de un fenómeno presente en la naturaleza o algún descubrimiento implica primeramente la formulación de una teoría para explicar dicho fenómeno¹, luego un planeamiento y ejecución de experimentos para probar la teoría, posteriormente una retroalimentación de los resultados experimentales para mejorar dicha teoría. Este proceso se conoce como el método científico y forma parte central en cualquier descubrimiento o avance científico. Pero a la par existe otro actor importante en este engranaje, el cual complementa el método científico y es la simulación. La simulación se ubica en la intersección entre teoría y experimento (Teoría \Rightarrow Simulación \Rightarrow Experimento). Se puede ver que la simulación engloba aspectos como diseño y modelamiento de un sistema real, además de la ejecución de un *software* apropiado y la recopilación de resultados (un experimento virtual). En general, la simulación brinda ideas adicionales que a menudo son prácticamente imposibles de realizar mediante las técnicas experimentales, facilitando una solución numérica cuando los cálculos analíticos son prácticamente imposibles.

En general, la simulación de materiales por métodos computacionales está ayudando a obtener un mejor entendimiento del comportamiento de los materiales a escalas atómicas y/o moleculares, debido a que esta área² viene generando avances impresionantes en el estudio de las propiedades de los materiales con aplicaciones en la industria, desde escalas atómicas hasta la multiescala [186, 187]. Además sus diversos métodos empleados dependiendo del nivel de complejidad, con el tamaño y tiempo de simulación (véase la figura 3.1), ayudan a determinar las propiedades físico-químicas de diversos materiales, y en otros casos ayudan a predecir y verificar algunos experimentos sobre la síntesis de estos materiales. En el presente trabajo de tesis se ha utilizado tres métodos para el estudio de hetero-estructuras hexagonales 1D y 2D, como son DFT, DFTB y DM.

3.1. Aproximaciones de primeros principios

Los métodos *Ab-initio* o de primeros principios cubren todos los enfoques que parten directamente de las leyes físicas bien establecidas sin imponer modelos arbitrarios específicos al sistema real o forzar aproximaciones que requieran ajustes de algunos parámetros. Por lo que, dentro del marco de la Física del Estado Sólido, las propiedades del material provienen de su estructura y composición, que a la par se reduce en resolver la ecuación del sólido, es

¹Vale comentar que existen teorías físicas que carecen aún de la experimentación, como en el escenario de la búsqueda de la unificación que describa toda la física fundamental. En otros casos, la experimentación es reemplazada por la observación como son en las teorías físicas que ayuda a estudiar el universo.

²Área multidisciplinaria que comprende la Física aplicada, Ciencia de materiales, Química, e Ingeniería.

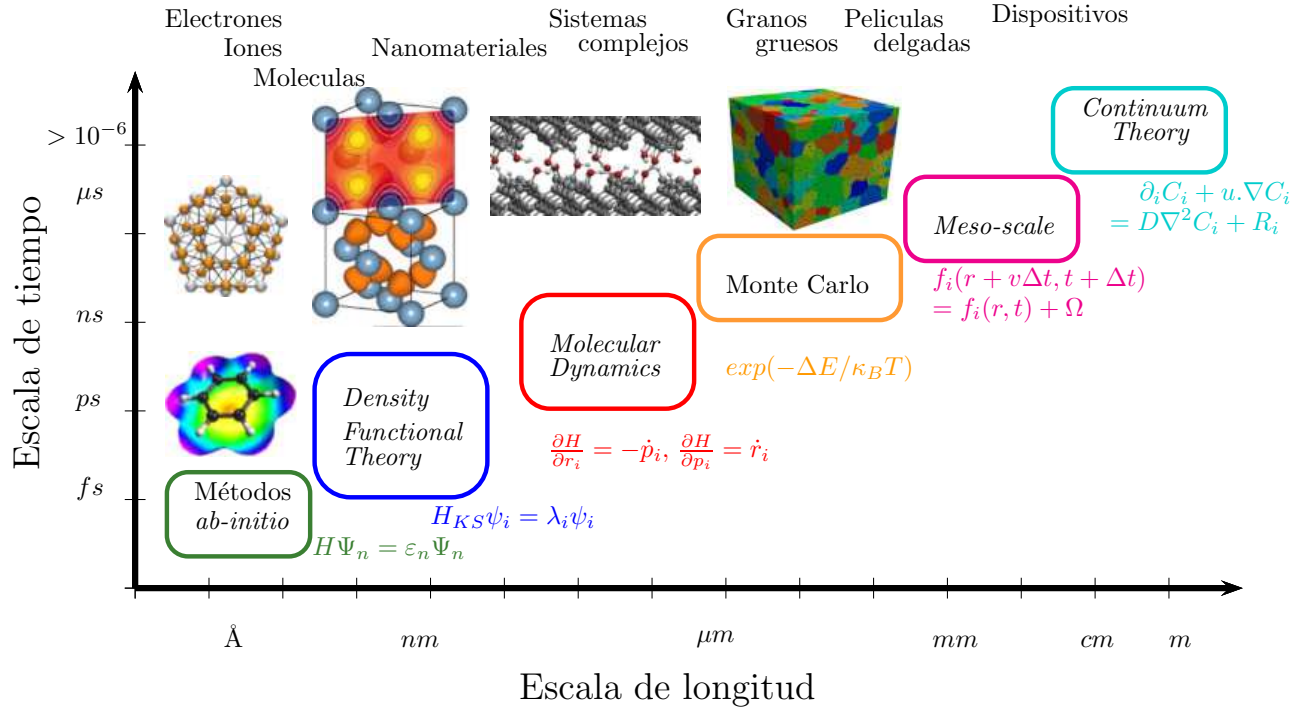


FIGURA 3.1: Ilustración de los métodos computacionales populares en ciencia de materiales esquematizados en diferentes escalas de tamaño y tiempo.

decir, resolver el problema de muchos cuerpos que incluye un grupo enorme de electrones y núcleos atómicos.

3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

El Hamiltoniano que describe a un sólido, como a un sistema finito, está constituido por M núcleos, cada uno ubicado en la posición \mathbf{R}_k , que tiene carga electrónica Z_k , masa M_k y está asociado con N electrones en las posiciones \mathbf{r}_l y que a su vez tienen una masa m_e y una carga eléctrica e :

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_j^M \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + \sum_{i,j}^{N,M} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,j \neq i}^{M,M} \frac{1}{2} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.1)$$

Los términos presentes en el Hamiltoniano son: la energía cinética de los electrones, la energía cinética de los núcleos, el potencial atractivo Coulombiano entre electrones y núcleos y los potenciales repulsivos Coulombianos entre electrones y entre núcleos. Vale la pena aclarar, que por simplicidad este Hamiltoniano no es relativista³, y que por el momento se han omitido términos relacionados con el espín (σ). Sin embargo, el estado de dicho sistema se puede determinar resolviendo la ecuación de Schrödinger ($\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$), donde Ψ_n es una función de onda completa de muchos cuerpos del estado del sistema con energía E_n . Además esa función o vector de estado depende de las coordenadas de todas las partículas, $\Psi_n(\mathbf{R}_j, \mathbf{r}_i)$.

³Los efectos relativistas significativos se presentan en átomos pesados, pero estos pueden ser incorporados en la construcción de los pseudopotenciales de los métodos basados en DFT.

Además, debido a la naturaleza electrostática de todas las interacciones en el sistema, las fuerzas en ambos electrones y núcleos son del mismo orden de magnitud, debido a que los núcleos son típicamente más masivos en órdenes mayores que los electrones⁴. Es decir, estos se mueven con velocidades mucho más pequeñas y por eso las escalas de tiempo del movimiento nuclear y electrónico deben estar bien separadas. Esta separación es conocida como aproximación adiabática o Born-Oppenheimer [188]. El cual permite encontrar el estado fundamental electrónico bajo el supuesto de que los núcleos son estacionarios (*frozen*) y luego evaluar la energía del sistema y así resolver el problema del movimiento nuclear. Por lo que despreciamos la energía cinética nuclear y los términos de interacción núcleo-núcleo. Por lo tanto, el nuevo Hamiltoniano se escribe como:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,j}^{N,M} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + V_{ext} \quad (3.2)$$

Aproximación de Hartree-Fock

El problema de muchos cuerpos se va simplificando en comparación con la ecuación (3.1), pero debido a la naturaleza propia de las interacciones electrón-electrón, todavía es demasiado complicado para ser resuelto completamente. A fin de simplificar aún más este problema, en lugar de tratar el movimiento de N electrones en el potencial iónico de los N_n núcleos, se puede adoptar una aproximación de campo medio reemplazando con un potencial efectivo, V_{eff} , la interacción entre un electrón y todos los restantes. Esta aproximación conduce al esquema de la no interacción, es decir, el sistema de N electrones se convierte en un conjunto de electrones sin interacción, donde cada electrón se mueve en la densidad promediada del resto. Con esto, el Hamiltoniano no posee el término explícito de interacción electrón-electrón.

Entonces, el potencial efectivo o potencial de Hartree proviene de la interacción repulsiva Coulombiana entre cada electrón y el campo medio [189, 190]. Por lo que, ahora podemos expresar dicho potencial en términos de la densidad de electrones, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} f_i^\sigma |\Psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2$, donde f_i es la distribución de Fermi-Dirac, σ pertenece al conjunto de espines \uparrow, \downarrow . Además, V_{eff} es definido como la interacción de Coulomb promediada, y el Hamiltoniano de la ecuación (3.2) puede reescribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext} \quad (3.3)$$

Esta aproximación fue propuesta por D. R. Hartree en 1927, y la verdadera función de onda de N electrones, $\Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, se reemplaza por un producto de funciones de onda de un único electrón, $\psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, donde σ_i es el espín del electrón:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \prod_i^N \psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (3.4)$$

En consecuencia, la solución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano (3.3) requiere un conocimiento previo de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto, se debe emplear un procedimiento iterativo y construir un potencial efectivo a partir de la densidad electrónica obtenida en el paso anterior, es decir, se comienza con la primera consideración

⁴Para el hidrogeno es 1836 veces y para los semiconductores es 10000 veces.

inicial $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto, este algoritmo continúa hasta que se alcanza la auto-consistencia. Por otro lado, la factorización de Hartree de la ecuación (3.4) claramente no tiene en cuenta la antisimetría de las funciones de onda fermiónicas, por lo que, descuida totalmente las interacciones de intercambio que provienen del principio de exclusión de Pauli⁵. La solución para esto es definir la determinante de Slater, lleva el nombre de J. C. Slater, quien introdujo la determinante en 1929 como un medio para garantizar dicha condición antisimétrica [191], que además se puede definir como:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Esto nos conlleva a la aproximación hecha por Hartree y Fock en 1930, ellos expresaron de mejor manera el método de Hartree para que las piezas faltantes puedan describirse correctamente con el principio variacional [192, 193, 194]. Siguiendo esta aproximación de Hartree-Fock, el Hamiltoniano de la ecuación (3.3) contiene un término de intercambio adicional, $V_X^{i,\sigma}$, que es dependiente del estado y que suaviza el potencial efectivo, V_{eff} , cuando se tiene espines iguales:

$$V_X^{i,\sigma} = - \left[\sum_j \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}', \sigma) \psi_j(\mathbf{r}', \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \frac{\psi_j(\mathbf{r}, \sigma)}{\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)} \quad (3.6)$$

Definitivamente, la aproximación de Hartree-Fock produce ecuaciones difíciles de resolver, pero para algunos casos especiales como: átomos esféricamente simétricos y el gas homogéneo de electrones, sigue siendo una aproximación de campo medio que no necesariamente explica adecuadamente el movimiento correlacionado de los electrones. Para corregir adecuadamente dicha correlación faltante, se propusieron varios métodos post-Hartree-Fock⁶ [195, 196, 197], donde son usados ampliamente en Química cuántica computacional. Vale la pena comentar que una alternativa a los cálculos de Hartree-Fock (posterior a la aproximación adiabática) es la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés *density functional theory*), en esta teoría podemos resolver el problema de un sistema de N electrones interactuantes basados en los principios de la mecánica cuántica y la densidad electrónica. Este enfoque es muy útil y bastante popular en la comunidad de la ciencia de materiales, porque es posible calcular la energía, la estructura electrónica, la optimización de la geometría, etc [198, 199]. No obstante, las expresiones para las energías de intercambio-correlación de los electrones son tratadas de una manera aproximada.

3.2. Teoría del funcional de la densidad

La observación fundamental, que condujo a una de las teorías más populares y exitosas en la comunidad de la Física, Química, y Ciencia de materiales y que hoy en día se utiliza ampliamente, es referida a que cualquier propiedad de un sistema de partículas que interactúan en un potencial externo puede describirse mediante una funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. Es conveniente mencionar que P. Hohenberg y W. Kohn

⁵ Además, el método de Hartree no toma en cuenta las energías de intercambio-correlación provenientes de la naturaleza del sistema de N electrones.

⁶ Algunos de estos enfoques son: la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset, el campo autoconsistente multi-configuracional, *coupled cluster*, *configuration interaction*, entre otros.

dieron en 1964 la prueba de la existencia de tales funcionales [200], pero sin ninguna sugerencia sobre la metodología a seguir para su implementación. Posteriormente, W. Kohn y L.-J. Sham produjeron un marco interesante en 1965, donde el problema intratable de muchos cuerpos de los electrones que interactúan en un potencial externo estático se reduce a un problema manejable de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo [201].

Vale la pena mencionar que el desarrollo de los métodos computacionales, paralelo al desarrollo de la DFT, hicieron posible muchas aplicaciones en el campo de la química, ciencia de materiales y diseño de farmacos, otorgando el premio nobel de química en 1998 a Walter Kohn (conjuntamente a John Pople). Actualmente, la simplicidad del método ha hecho posible estudiar la estructura electrónica de diversos sistemas cuánticos multipartículas convirtiéndose en una potente metodología de cálculo.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn se relacionan con cualquier sistema que consiste en electrones que se mueven bajo la influencia de un potencial externo.

Teorema 1.- Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo, V_{ext} , se puede determinar la energía del sistema de una manera única en función de la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$. Lo que significa que el Hamiltoniano también está completamente determinado.

Teorema 2.- Una funcional universal para la energía del sistema, $E[\rho] = T[\rho] + V[\rho]$, se puede definir en términos de la densidad electrónica correspondiente a cualquier potencial externo y para el cual el estado fundamental exacto del sistema es el mínimo global de la funcional. La densidad que minimiza la funcional es la densidad electrónica exacta del estado fundamental, $E[\rho] \geq E[\rho_0]$.

Utilizaremos una formulación alternativa para dar una definición operacional de la funcional. La energía total para el estado del sistema de partículas, Ψ , puede escribirse como:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.7)$$

También se puede definir una única energía más baja para una densidad electrónica particular, $\rho(\mathbf{r})$, minimizando la siguiente expresión para todos los estados, Ψ , que tienen la misma densidad:

$$E[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi \rangle \right] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = F[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext} \quad (3.8)$$

La primera parte de la ecuación anterior define la función de Levy-Lieb [202, 203], $F[\rho(\mathbf{r})]$, que no depende del potencial, V_{ext} . Además, la forma analítica exacta de esta funcional no se conoce, pero podemos expresarla en términos de la energía cinética de un gas de electrones libres sin interacción, T_{gas} , del término de Hartree de la auto-interacción, E_H , y de

la energía de intercambio-correlación del sistema de N electrones, E_{XC} ⁷, todos los términos en función de la densidad electrónica como se muestra a continuación [204]:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} |\nabla \Psi_i^\sigma|^2 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) E_{XC}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.9)$$

Aquí se puede expresar la última relación como: $F[\rho] = T_{gas}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho]$, donde E_{XC} denota la densidad de energía del intercambio-correlación por partícula y que describe los efectos cuánticos, como el intercambio y correlación de los electrones.

3.2.1. Aproximaciones a la funcional de intercambio-correlación

Con lo expuesto anteriormente, la principal dificultad ahora es aproximar correctamente el término E_{XC} como una función local o casi local de la densidad electrónica. Sin embargo, a lo largo de estos años se han desarrollado diversas aproximaciones y una de ellas está basada en la densidad electrónica local. En otras aproximaciones se usa una variante relativamente simple a esta, incorporando componentes cada vez más complejas que tengan en cuenta el entorno y que imiten las características de la funcionalidad verdadera y exacta de la interacción de los N electrones [199]. Es así que, algunas de esas aproximaciones pueden ser bastante sofisticados y diseñados para enfrentar problemas muy específicos. Por ejemplo, la aproximación de *ladder* de Jacob para la energía de intercambio-correlación como una funcional de la densidad electrónica [205]. A continuación se expone dos aproximaciones comúnmente usadas en la comunidad científica.

Aproximación de la densidad local

La aproximación LDA (del inglés *Local Density Approximation*) es la forma más simple y ha sido propuesta por Hohenberg, Kohn, y Sham [200, 201]. En la cual, se supone que E_{XC} es idéntico a la densidad de energía del intercambio-correlación correspondiente a un gas de electrones homogéneo de la misma densidad E_{XC}^{gas} . Mientras que la fórmula analítica para la densidad de energía de intercambio, E_X^{gas} , del gas de electrones homogéneo es proporcional a $\rho^{1/3}$, y la parte de la correlación, E_C^{gas} , puede ser aproximada a la funcional de correlación de Wigner [206]. Además, esta funcional del modelo de gas de electrones homogéneo puede ser calculada por medio de simulaciones cuánticas de Monte Carlo [207], o estimando varias formas analíticas del tipo Perdew-Zunger [208], y del tipo Vosko-Wilk-Nusair [209]. Por otro lado, la noción de localidad se deriva del hecho de que la funcional en un punto dado está completamente definido por la densidad electrónica en ese punto en particular. La aproximación LSDA (del inglés *Local Spin Density Approximation*) es una generalización simple para el espín a partir de la aproximación LDA, con una densidad de espín ρ_σ , expresada de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = E_{XC}^{gas}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \equiv E_X^{gas}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_C^{gas}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3.10)$$

El rango de los efectos de correlación-intercambio en la aproximación local para las densidades electrónicas típicas en sistemas cristalinos es relativamente corto. Esta asunción es especialmente válida para los metales de electrones casi libres que se describen razonablemente en términos del modelo básico del gas de electrones. Sin embargo, es de esperar resultados deficientes para los sistemas con electrones más localizados, como algunos metales de transición, y donde el magnetismo juega un papel muy importante.

⁷En realidad, las energías E_{XC} ($E_{XC} \cong E_X + E_C$) están asociadas; una a la naturaleza antisimétrica de la función de onda con respecto al intercambio de coordenadas de dos electrones (E_X), y la otra representa la parte correlativa de los términos de interacción cinético y de interacción electrón-electrón (E_C), respectivamente [199].

Aproximación del gradiente generalizado

Vale la pena comentar, que en diferentes materiales complejos la precisión de la aproximación LSDA/LDA para sistemas con densidad de electrones altamente no homogéneo puede corregirse teniendo en cuenta en primer lugar el gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho$. Sin embargo, la parametrización de la funcional de correlación-intercambio parece ser insuficiente en algunos casos y no conduce a una mejora consistente para la aproximación LSDA/LDA, que a veces produce resultados erróneos o incompletos [210], es decir, la expansión del gradiente en ordenes menores se da solo en términos de ρ y de su magnitud $|\nabla\rho|$, evaluada en cada punto [211]. La solución a esta dificultad es la expansión del gradiente generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*), donde se introduce la funcional especial sin dimensiones, $F_{XC}[\rho, |\nabla\rho|, \dots]$, para modificar el comportamiento de los gradientes de densidad mayores [212]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = E_X^{gas}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] F_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, |\nabla\rho_{\uparrow}|, |\nabla\rho_{\downarrow}|, \dots] \quad (3.11)$$

Además, la parte del término de intercambio del factor de la aproximación GGA, F_{XC} , puede expresarse en términos del radio de Seitz, r_s , que es igual a la distancia promedio entre electrones y los gradientes de densidad reducida adimensionales de orden k -ésimo definidos como [210, 204]: $s_k = \frac{|\nabla^k \rho|}{(2k_F)^k \rho}$, donde k_F es el vector de onda de Fermi

$$k_F = \frac{3(2\pi/3)^{1/3}}{r_s}. \quad (3.12)$$

Posteriormente, se han propuesto numerosas expresiones para el factor de mejora de la aproximación GGA. Por ejemplo algunos de ellos son: Perdew y Wang (PW91) [213], Lee, Yang y Parr (BLYP) [214], y Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [212].

En consecuencia, después de revisar estas dos aproximaciones a la funcional de E_{CX} , ahora se comenta brevemente sobre la manera adecuada para la elección de una aproximación de intercambio-correlación [204]. Primero, las funcionales GGA se consideran comúnmente como una mejora con respecto a la LDA [205], pero la elección potencial de la funcional de correlación-intercambio principalmente depende del sistema estudiado y de sus propiedades particulares. Por ejemplo, la LDA tiende a sobreestimar la fuerza del enlace, lo que lleva a constantes de red subestimadas y los módulos de *bulk* sobrestimados. Mientras que GGA exhibe un comportamiento opuesto [215]. Esta tendencia puede experimentarse particularmente en el caso de los metales magnéticos con orbitales $3d$, debido a que la magnetización depende en gran medida de las distancias atómicas y disminuye con la contracción de la red. Un ejemplo muy conocido es el caso del diagrama de fase del Fe, donde los cálculos LDA indican que la fase más estable debe ser la fase FCC paramagnética en lugar de BCC ferromagnética. Sin embargo, no existe una regla general que permita elegir de manera inequívoca la funcional de intercambio-correlación para un sistema determinado, aparte de la comparación con los resultados y datos experimentales disponibles. Particularmente, la elección de una parametrización también es importante cuando hay un considerable efecto entre los componentes del intercambio y de la correlación sobre la precisión del resultado donde clases específicas de interacción juegan un rol muy significativo [216]. La aproximación GGA se viene aplicando con éxito en la mayoría de casos para el estudio de nanomateriales complejos [217, 218, 219, 220], y la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para la funcional GGA se considera universal [212], por lo tanto, esta aproximación GGA no está diseñada específicamente solo para sólidos y/o moléculas.

3.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham, bases y pseudopotenciales

No obstante, los anteriores intentos de utilizar la densidad electrónica sin la adecuada implementación de las funciones de onda en los cálculos de primeros-principios no tuvieron mucho éxito. La razón principal se debe a que la energía cinética de los electrones siempre quedaba mal escrita en términos de la densidad electrónica. Ahora, según los teoremas expuestos líneas arriba, Kohn y Sham construyeron un enfoque relativamente diferente, el cual consistía en reemplazar un sistema real de N electrones interactuantes con un sistema ficticio de un único electrón (*one-particle*) sin interacción, con la condición de que ambos sistemas expresen la misma densidad electrónica del estado fundamental. Por lo que, combinando la ecuación (3.8) con la (3.9), la energía se puede expresar como una suma de los siguientes términos:

$$E^{KS} = T_{gas}[\rho] + E_{ext} + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.13)$$

La solución del estado fundamental para el sistema ficticio se puede encontrar a través del principio variacional de la última relación, minimizando E^{KS} con respecto a un conjunto de estados electrónicos ψ_i^σ y expresado como:

$$\frac{\delta E^{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta T_{gas}}{\delta \psi_i^{\sigma*}} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right] \frac{\delta \rho}{\delta \psi_i^{\sigma*}} = 0 \quad (3.14)$$

donde los términos son: $\frac{\delta T_{gas}}{\delta \psi_i^{\sigma*}} = -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^\sigma$, $\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho} = V_{ext}$, y $\frac{\delta \rho}{\delta \psi_i^{\sigma*}} = \psi_i^\sigma$. Sin embargo, haciendo uso del método de multiplicadores de Lagrange, λ_i^σ , para satisfacer las restricciones de ortonormalidad de los vectores de estado ψ_i^σ , podemos escribir las ecuaciones de Kohn-Sham de la siguiente manera:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} - \lambda_i^\sigma \right) \psi_i^\sigma = 0 \quad (3.15)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.16)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} - \lambda_i^\sigma \right) \psi_i^\sigma = 0 \quad (3.17)$$

Por ahora, las anteriores ecuaciones definen un potencial efectivo de Kohn-Sham, V_{eff} , compuesto del potencial externo, el término de Hartree, y el potencial V_{XC} definido como una derivada funcional, $V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho(\mathbf{r})$. Con ello, la ecuación del sistema de N electrones interactuantes se simplifica a un sistema imaginario no interactuante de un único electrón, donde las aproximaciones LDA y GGA generan el V_{XC} y por consiguiente el V_{eff} como función de la densidad electrónica en un punto determinado. Es decir, las ecuaciones de Kohn-Sham (3.17) define un conjunto de ecuaciones de Schrödinger acopladas para partículas independientes en un potencial efectivo que depende auto-consistentemente de la densidad electrónica. Por lo tanto, el algoritmo para resolver este conjunto de ecuaciones requiere un procedimiento iterativo como fue descrito según el enfoque de Hartree (discutido líneas arriba). La figura 3.2 muestra un esquema de procedimiento típico del cálculo de DFT mediante el ciclo iterativo y auto-consistente de la propia teoría DFT.

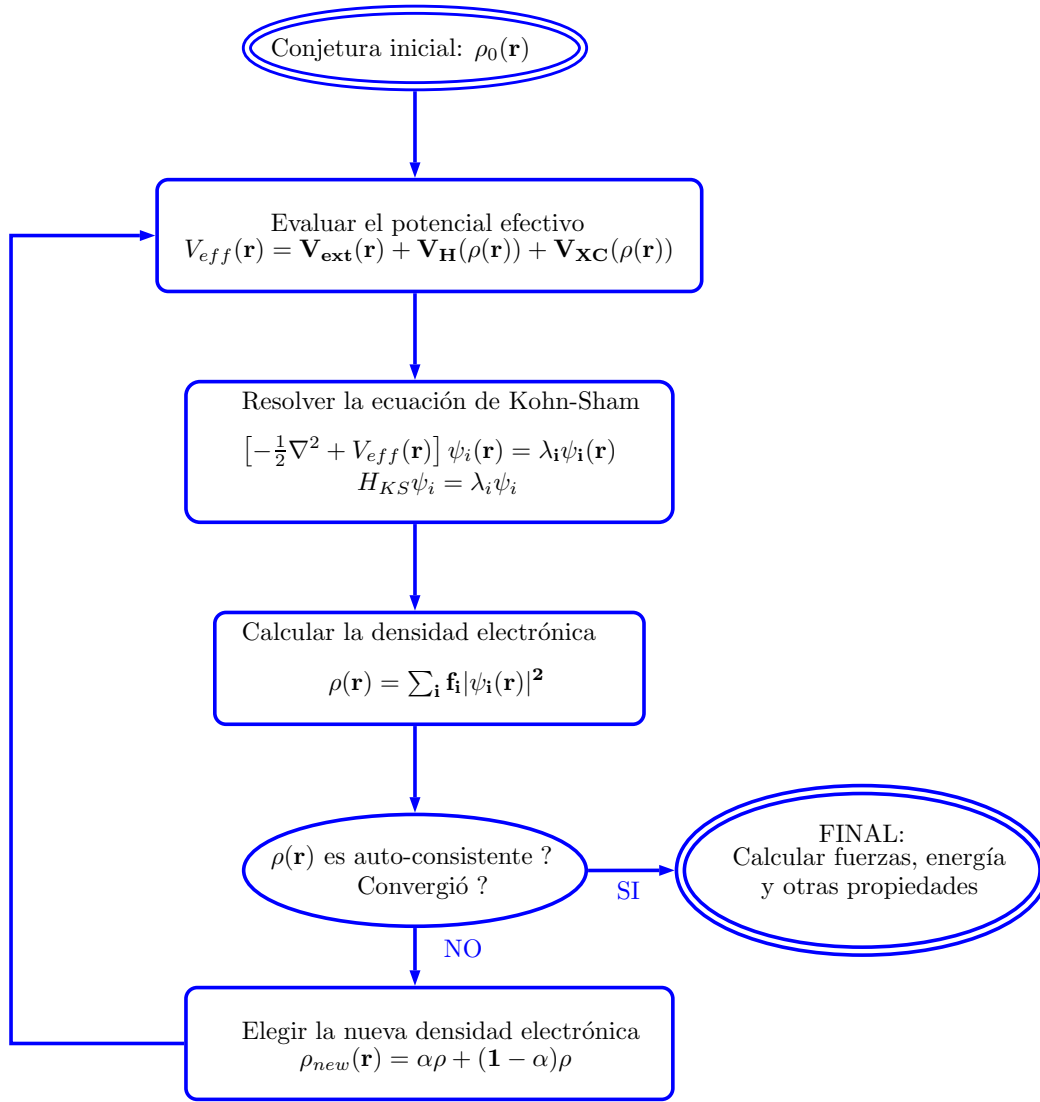


FIGURA 3.2: Diagrama del algoritmo auto-consistente para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham mediante un procedimiento iterativo.

A continuación se menciona que en cada paso del algoritmo existen algunos detalles a tomar en cuenta. Por ejemplo, en el primer paso, la adecuada conjetura de la densidad electrónica inicial, ρ_0 , facilita la convergencia, pero también depende del problema a estudiar. Podemos conjeturar de una manera simple, es decir, superponiendo las densidades de carga de los átomos aislados, mediante algún conocimiento químico *a priori*, de la iteración previa no convergente o de los cálculos ejecutados para una geometría ligeramente diferente [221, 222]. Posteriormente, en el cálculo del potencial efectivo, este se construye utilizando la funcional de intercambio-correlación seleccionada, que contiene el término de Hartree y el potencial externo de los núcleos. Los potenciales nucleares Coulombianos generalmente se reemplazan por pseudopotenciales iónicos que toman en cuenta los efectos del apantallamiento (*screening*) de los electrones cerca al núcleo que están estrechamente unidos, de tal manera que esos electrones son excluidos de los cálculos explícitos.

Asimismo, el paso computacional más costoso es la solución numérica de la ecuación de Kohn-Sham para un potencial de prueba determinado por la densidad electrónica inicial,

$\rho_0(\mathbf{r})$. Este procedimiento implica la expansión de los vectores propios, $\psi_i(\mathbf{r})$, en términos de una base de funciones, donde esta base presenta algunas propiedades particulares del espacio de funciones. La elección de una base conduce a descripciones distintas pero equivalentes de la estructura electrónica subyacente. Vale aclarar que cada elección tiene sus ventajas, desventajas y restricciones de su aplicación [223]. El siguiente paso es usar las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham, $H_{KS}\psi_i = \lambda_i\psi_i$, y calcular en la próxima iteración la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y repetir los pasos anteriores (como el cálculo del potencial efectivo y la resolución de la ecuación de Kohn-Sham) hasta obtener la auto-consistencia entre las densidades electrónicas después de la iteración ρ y antes de ella ρ_0 . La convergencia generalmente es verificada a través de la condición: $\max(\rho^{ij}, \rho_0^{ij}) < T$, donde este valor es evaluado con los elementos de la matriz de densidad ρ^{ij} . Y la tolerancia elegida, T , determina la precisión de los cálculos.

Finalmente, si no se alcanzó la auto-consistencia, se elige una nueva densidad electrónica, ρ_{new} . La forma en que se realiza la elección puede afectar seriamente la convergencia y la posibilidad de lograr la auto-consistencia rápidamente. La forma más simple del procedimiento de cálculos DFT es la de mezclar (*mixing*) la densidad de la forma lineal, como se observa en la figura 3.2. Al respecto, se han desarrollado varios esquemas de mezcla numérica, como el método modificado de Broyden [224, 225], y la mezcla de Pulay [226].

Bases

La solución de las ecuaciones de KS implica encontrar los vectores propios (orbitales de KS) y los valores propios respectivos, el procedimiento para obtener un orbital es expandir los vectores propios en términos de funciones conocidas. El conjunto de tales funciones ϕ_j forman una base en la que cada orbital puede escribirse como:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

La base se puede elegir de varias maneras, cada una con algunas ventajas y desventajas. Los criterios más importantes para la elección de la base adecuada incluyen: completitud asintótica, complejidad computacional, eficiencia y precisión de los cálculos, simplicidad conceptual y facilidad de implementación. Adicionalmente, varias representaciones existentes se pueden clasificar en tres grupos:

- § **Onda plana y grillado.**- Este esquema es muy utilizado debido a su simplicidad con las transformadas de Fourier y generalidad al no hacer suposiciones respecto a los vectores propios. Sin embargo, se necesitan cientos de ondas planas por átomo para lograr una buena precisión. El grillado del espacio real es una alternativa atractiva para sistemas finitos. Algunos códigos conocidos que usan esta representación son: Quantum-Espresso, VASP, ABINIT.
- § **Bases localizadas.**- La desventaja del esquema de onda plana es la localización acompañada de una interpretación física directa, que es un punto fuerte de los esquemas localizados. Un ejemplo básico es la base de orbitales de tipo atómico localizados LCAO (del inglés, *Linear Combination of Atomic Orbitals*). El enfoque de LCAO está estrechamente relacionado con el método de Slater-Koster *Tight-Binding*, y carece de reglas para seleccionar funciones de base adecuadas. Por el contrario, existen varios esquemas de representación: por ejemplo, orbitales de base Gaussiana, orbitales de Slater u orbitales numéricos atómicos, entre otros. Algunos códigos conocidos que usan esta representación son: Gaussian, SIESTA (*linear-scaling*).

§ **Esferas atómicas.**- Es un esquema más general que ofrece una descripción híbrida con funciones que varían suavemente entre los átomos y una representación eficiente cerca a los núcleos. Los ejemplos de este grupo son los métodos de Korringa-Kohn-Rostoker, aproximación de *Augmented Plane Waves* y los orbitales *muffin-tin*. Estos métodos son también precisos en cálculos DFT, en contraste, no son lineales y son numéricamente costosos. Algunos códigos conocidos que usan esta representación son: WIEN2K, ELK.

Pseudopotenciales

Como se ha estado discutiendo, los sistemas sólidos y finitos típicos contienen dos categorías básicas de electrones, los cuales son: **(i) Electrones del núcleo.**- Estos electrones están ligados estrechamente a los núcleos por lo que no participan del enlace químico (químicamente inerte). Además, están descritos por funciones de onda localizadas en niveles de energía muy profundos. **(ii) Electrones de valencia.**- Son electrones de la capa externa responsables de la formación de enlaces químicos, casi deslocalizados (como un gas de electrones en metales con orbitales simples) y con mayor influencia en las propiedades del material.

Sin embargo, debido a que el potencial nuclear genera una influencia fuerte en los electrones cerca al núcleo, tuvieron la idea en los esquemas DFT de excluir los electrones del núcleo de los cálculos y explicar su efecto mediante la construcción de pseudopotenciales efectivos. En este procedimiento, las funciones de onda de todos los electrones, ψ_i , se reemplazan por funciones de pseudo-funciones de onda, ψ_i^{pseudo} , que son idénticas inicialmente, es decir, fuera de la región del núcleo. El detalle principal es generar un reemplazo adecuado para mantener la precisión y la transferibilidad de la solución completa. Por consiguiente, existen varios requisitos para construir un pseudopotencial adecuado, y se encuentran en los diversos códigos conocidos de DFT.

Software para cálculos DFT

El método computacional DFT, basado en la teoría expuesta líneas arriba, es compatible con muchos paquetes de software de Química cuántica y ciencia de materiales, y a menudo se presenta junto con herramientas adicionales para que pueda ser de amplio uso. Los diversos códigos basados en DFT incluyen tanto software de código abierto como comerciales. La mayoría de ellos son códigos con diversos paquetes, y frecuentemente contienen varios programas separados que se han desarrollado en el transcurso de los años. Algunos ejemplos de estos códigos muy populares son: **Quantum ESPRESSO**, **SIESTA**, **WIEN2k**, **VASP**, entre otros.

El trabajo presentado en esta tesis, relacionado con este tipos de cálculos DFT, emplea exclusivamente **Quantum ESPRESSO** [227], que es un conjunto integrado de código abierto para cálculos de optimización, estructura electrónica y modelado de sólidos y materiales en la nanoescala, se basa en ondas planas y diversos pseudopotenciales.

3.3. Transporte cuántico balístico

El método DFT basado en *Tight-Binding* (DFTB, del inglés *Density Functional Tight-Binding*) en combinación con las funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF, del inglés *Non-equilibrium Green's Functions*) hacen un método cuántico poderoso para el transporte electrónico y térmico en un régimen balístico para nanomateriales de regular tamaño (>1000 átomos) a diferencia del método DFT. En la siguiente subsección primero se presenta el

formalismo de las NEGF para el transporte cuántico y posteriormente se revisa el método DFTB.

Además, es preciso comentar que cualquier método DFT o basado en el, necesita de una implementación adicional para realizar cálculos de transporte electrónico o térmico (como funciones de Green [228], funciones Wannier [229], o la ecuación de transporte de Boltzmann [230]). Sin embargo, a manera de revisión sería recomendable conocer sobre algunas extensiones útiles que se vienen usando con el método DFT (véase el apéndice B).

3.3.1. Funciones de Green fuera del equilibrio

En la aproximación clásica, el cálculo de la conductividad térmica que aparece en la ley de Fourier es fundamental e importante para comprender las propiedades de los materiales, a su vez esta ley es implementada para simulaciones de dinámica molecular clásica fuera del equilibrio [231]. Sin embargo, cuando consideramos cálculos basados en la mecánica cuántica con fonones, la tarea no es nada trivial y el primer enfoque para el transporte térmico fue usar la ecuación de Boltzman para fonones. Además, los primeros trabajos se centraron principalmente en materiales macroscópicos con varios grados de libertad y redes periódicas [232]. En los últimos años, se ha prestado más atención al transporte térmico en materiales de baja dimensión, como los CNTs y las uniones moleculares [3, 233], donde el concepto de fonones desarrollado para las redes periódicas es algo difícil de aplicar si un sistema no posee un vector de traslación. Sin embargo, existen varios métodos similares para el transporte cuántico en nanomateriales. Primeramente, la formulación de Landauer es una descripción simple y clara del transporte de portadores en un régimen puramente balístico a bajas temperaturas [234, 235]. También existen otros enfoques con diferentes aproximaciones [236, 237, 238], como la descripción basada en matrices de densidad. Una de las características de las teorías existentes es que funcionan en el régimen balístico o en el régimen difusivo, pero no en ambos. Es bastante difícil tener una teoría completa que pueda abarcar ambos regímenes, aparte de los tratamientos fenomenológicos [239, 240]. El método de las funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF)⁸ es un método bastante efectivo para calcular las propiedades del estado estable de un sistema finito conectado por contactos semi-infinitos, este método ya se ha adaptado con éxito para estudiar las propiedades de transporte electrónico [243, 244, 228].

En ese sentido, la aplicación al transporte térmico es relativamente nuevo, donde el formalismo NEGF es un intento riguroso de ser una teoría completa, debido a su desarrollo dentro de la teoría cuántica de campos [245, 246]. El método de las NEGF fue iniciada por J. Schwinger en un artículo interesante que aborda el movimiento Browniano de un oscilador cuántico [247]. El siguiente desarrollo importante para NEGF se debió a L. P. Kadanoff y G. Baym en 1961 [248], donde el objetivo principal fue derivar las ecuaciones cinéticas cuánticas. L. V. Keldysh demostró que la expansión es posible incluso para procesos fuera del equilibrio [249], donde la idea clave de este método NEGF es el orden del contorno. Un artículo adicional en este esquema sobre el tratamiento del transporte con NEGF es el de C. Caroli [250], donde por primera vez se mostró una fórmula explícita para el coeficiente de transmisión en términos de las funciones de Green. Vale la pena indicar, que algunas revisiones anteriores en esta área se encuentran en las referencias [251, 252, 253], y revisiones recientes sobre el método NEGF, tanto para el transporte electrónico y fonónico, se puede encontrar en las referencias [254, 255], claro está sin dejar de lado el estudio de estructuras gráficas [256, 129, 257]. Por otro lado, ya se han hecho varias formulaciones alternativas

⁸Las funciones de Green del equilibrio (EGF, del inglés *Equilibrium Green's Functions*) tienen también una amplia aplicación en la física de la materia condensada y están detalladas en varios libros [241, 242].

a nivel elástico sin interacciones no lineales [258, 259, 260]. Además, como ya se comentó, este método NEGF ya fue adaptado con éxito al estudio del transporte electrónico⁹, lo esencial es que en estos años se vienen utilizando para el transporte fonónico [262, 263, 264], no solo en un régimen balístico [258, 129], si no también no lineal (dispersión fonón-fonón, electrón-fonón) [265, 263, 266].

NEGF: configuración del transporte

A continuación, se muestra el formalismo, las definiciones y propiedades de varias funciones de Green, como la función de Green retardada, avanzada, mayor, menor, de orden temporal, y de orden anti-temporal, como sigue:

$$G^r(t, t') = -i\theta(t - t')\langle[u(t), u(t')^T]\rangle, \quad (3.19)$$

$$G^a(t, t') = i\theta(t' - t)\langle[u(t), u(t')^T]\rangle, \quad (3.20)$$

$$G^>(t, t') = -i\langle u(t), u(t')^T \rangle, \quad (3.21)$$

$$G^<(t, t') = -i\langle u(t'), u(t)^T \rangle^T, \quad (3.22)$$

$$G^t(t, t') = \theta(t - t')G^>(t, t') + \theta(t' - t)G^<(t, t'), \quad (3.23)$$

$$G^{\bar{t}}(t, t') = \theta(t' - t)G^>(t, t') + \theta(t - t')G^<(t, t'), \quad (3.24)$$

donde, u_j es el operador de desplazamiento normalizado ($u_j = x_j\sqrt{m_j}$), y el índice recorre todos los grados de libertad del sistema. Por ejemplo, en un sistema tridimensional, j puede referirse al átomo l -ésimo en la dirección X . Esta notación compacta hace que la fórmula sea válida para cualquier dimensión. Además la energía cinética podemos escribirla de la forma $\frac{1}{2}\dot{u}^T\dot{u}$, donde el superíndice T representa la matriz transpuesta. Los corchetes representan los conmutadores, y el promedio es sobre la matriz densidad ρ ($\langle \dots \rangle = \text{Tr}(\rho)$), es decir, una matriz cuadrada con elementos $G_{jk}^r(t, t') = -(i/\hbar)\theta(t - t')\langle[u_j(t), u_k(t')]\rangle$. Vale la pena notar que $G^r(t, t') = 0$ cuando $t \leq t'$, y la dimensión física de $G^r(t - t') = G^r(t, t')$ es el tiempo. En el equilibrio o algún estado estacionario (no necesariamente del equilibrio), la función de Green depende solo de la diferencia en el tiempo $t - t'$. Por ahora pondremos $\hbar = 1$ simple notación.

Además, las siguientes relaciones lineales se mantienen tanto en los dominios de frecuencia como de tiempo de las definiciones básicas:

$$G^r - G^a = G^> - G^<, \quad (3.25)$$

$$G^t + G^{\bar{t}} = G^> + G^<, \quad (3.26)$$

⁹Por ejemplo, el método TranSiesta es un procedimiento para resolver la estructura electrónica de un sistema abierto de estructura finita intercalada entre dos electrodos metálicos semi-infinitos, donde podemos aplicar un *bias* finito entre ambos electrodos, para conducir una corriente finita [228, 261]. En términos prácticos, el cálculo producidos por el método TranSiesta involucra la solución de la densidad electrónica del Hamiltoniano DFT utilizando las técnicas de funciones de Green, en lugar del procedimiento de diagonalización habitual.

$$G^t - G^{\bar{t}} = G^r + G^a. \quad (3.27)$$

Las relaciones $G^r = G^t - G^<$ y $G^a = G^< - G^{\bar{t}}$ también son útiles. Por otra parte, de las seis funciones de Green, solo tres de ellas son linealmente independientes. Sin embargo, en los sistemas con invarianza traslacional en el tiempo, las funciones G^r y G^a son conjugadas hermitianas entre sí.

$$G^a[\omega] = (G^r[\omega])^\dagger. \quad (3.28)$$

Por lo tanto, para las situaciones estacionarias fuera del equilibrio solo dos de ellas son independientes, consideradas como G^r y $G^<$. Las expresiones $G^r[\omega]$ y $G^r(t)$ son la transformada de Fourier y su correspondiente transformada inversa, respectivamente. Hay otras relaciones en el dominio de las frecuencias como:

$$G^<[\omega]^\dagger = -G^<[\omega], \quad (3.29)$$

$$G^r[-\omega]^\dagger = G^r[\omega]^*, \quad (3.30)$$

$$G^<[-\omega] = G^>[\omega]^T = -G^<[\omega]^* + G^r[\omega]^T - G^r[\omega]^*. \quad (3.31)$$

Generalmente, las dos últimas ecuaciones muestran que solo se necesita calcular la parte de frecuencias positivas de las funciones. Y para el equilibrio térmico, hay una ecuación adicional que relaciona G^r y $G^<$, de la siguiente manera:

$$G^<[\omega] = f(\omega)(G^r[\omega] - G^a[\omega]), \quad (3.32)$$

donde $f(\omega)$ es la función distribución de Bose-Einstein a temperatura $T = 1/(k_B\beta)$. La ecuación (3.32) se obtiene al escribir las funciones de Green como una suma de estados propios de energía, conocidos como la representación de Lehmann. Así mismo, en el equilibrio solo hay una función de Green independiente, por lo que elegimos que sea G^r . La función de Green ordenada por el contorno es un esquema conveniente para tratar las diferentes funciones de Green en una notación concisa. Así mismo, podemos considerar una función de Green ordenada por el contorno como una función $G(\tau, \tau')$, con argumentos τ y τ' definidos en el plano complejo. Este contorno avanza desde $-\infty$ (ligeramente por encima del eje real) hasta $+\infty$ y retrocede desde $+\infty$ (ligeramente por debajo del eje real) hasta $-\infty$. La función de Green ordenada por el contorno puede ser mapeada en cuatro funciones de Green diferentes mediante $G^{\sigma\sigma'}(t, t') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(t + i\epsilon\sigma, t' + i\epsilon\sigma')$, con $\sigma = \pm(1)$, y donde $G^{++} = G^t$ es la función de Green de orden temporal, $G^{--} = G^{\bar{t}}$ es la función de Green de orden anti-temporal, $G^{+-} = G^<$, y $G^{-+} = G^>$. Por otro lado, el Hamiltoniano de un sistema armónico no interactuante puede escribirse como

$$H_0 = \frac{1}{2}\dot{u}^T \dot{u} + \frac{1}{2}u^T K u, \quad (3.33)$$

y la función de Green retardada en el dominio de frecuencias es dado por

$$G^r[\omega] = [(\omega + i\eta)^2 I - K]^{-1}, \quad (3.34)$$

donde I es la matriz identidad y $\eta \rightarrow 0^+$. Agregando un η pequeño, ayuda a elegir correctamente el camino de integración de la transformada de Fourier inversa en el plano complejo ω , de modo que la función del Green retardada tenga la propiedad causal requerida $G^r(t) = 0$ para $t < 0$. Vale notar también que la función de Green retardada es una matriz

simétrica ya que K es simétrica, pero esta característica no se conserva con interacciones no lineales.

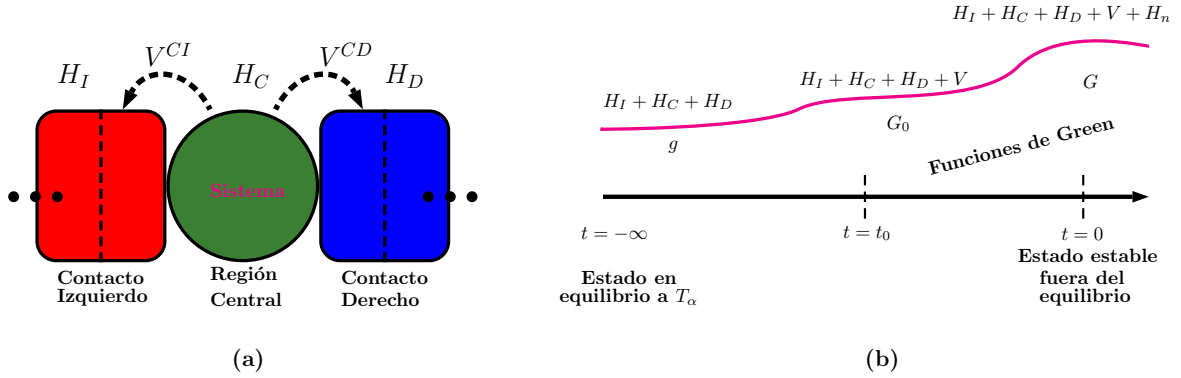


FIGURA 3.3: (a) Representación esquemática de la configuración para el cálculo del transporte cuántico utilizando el método NEGF. La configuración está dividida en tres regiones con sus respectivos Hamiltonianos propios y de interacción. (b) Esquema ilustrativo de la doble activación adiabática de las interacciones lineales y no lineales gobernados por los Hamiltonianos, imagen tomada de la referencia [263].

Por otra parte, la configuración para el transporte consta de la unión del dispositivo o región central con los dos contactos térmicos (o electrodos), que sirven como depósitos de calor. Por lo tanto, se trata los contactos explícitamente como redes periódicas cuasi-unidimensionales [267]. Esta configuración es experimentalmente relevante y conceptualmente útil para el cálculo de cualquier tipo de transporte (véase la figura 3.3 (a)). Asimismo, se considera sólidos no conductores y se emplea solo los grados de libertad vibracionales para el transporte de calor, y se define u_j^α como el desplazamiento normalizado de la posición de equilibrio para algún grado de libertad en la región $\alpha = I, C, D$, para las regiones izquierda, central y derecha, respectivamente. Entonces, el Hamiltoniano del sistema está dado por:

$$H = \sum_{\alpha=I,C,D} H_\alpha + (u^I)^T V^{IC} u^C + (u^C)^T V^{CD} u^D + H_n \quad (3.35)$$

donde $H_\alpha = \frac{1}{2}(\dot{u}^\alpha)^T \dot{u}^\alpha + \frac{1}{2}(u^\alpha)^T K^\alpha u^\alpha$, K^α es la matriz de la constante elástica ($K_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j}$), y $V^{IC} = (V^{CI})^T$ es la matriz de acoplamiento del contacto izquierdo a la región central. Similarmente para V^{CD} , donde no hay ninguna interacción entre los contactos I y D . Por lo tanto, la matriz dinámica del sistema lineal completo es

$$K = \begin{pmatrix} K^I & V^{IC} & 0 \\ V^{CI} & K^C & V^{CD} \\ 0 & V^{DC} & K^D \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

Con esa expresión, la parte no lineal de la interacción toma la forma $H_n = \frac{1}{3} \sum_{ijk} T_{ijk} u_i^C u_j^C u_k^C + \frac{1}{4} \sum_{ijkl} T_{ijkl} u_i^C u_j^C u_k^C u_l^C$, donde el término de orden cuarto es importante para estabilizar el sistema, ya que una interacción no lineal puramente cúbica hace que la energía no esté delimitada desde abajo. Por lo tanto, necesitamos aclarar la distribución del sistema, que ingresa

a la definición de las funciones de Green como una matriz de densidad $\rho(0)$ para el promedio $\langle \dots \rangle$, donde en el equilibrio requiere solo el factor de Boltzmann, pero en una situación fuera del equilibrio, no se conoce y se debe calcular de alguna manera. La activación adiabática nos da un marco conceptual claro sobre cómo se puede resolver este problema, al menos formalmente. Imagine que en $t = -\infty$ el sistema tiene tres regiones desacopladas, cada una a temperaturas separadas, T_I , T_C y T_D .

Las interacciones no lineales se desactivan o congelan. Las funciones de Green g^α son conocidas y toman la forma de la ecuación (3.34). Los acoplamientos V^{IC} y V^{CD} se activan lentamente y se establece un estado estable del sistema lineal en algún momento $t_0 \ll 0$. Las funciones de Green del sistema fuera del equilibrio lineal se indicarán con G_0 (para este problema lineal, el resultado no depende de T_C). Finalmente, la interacción no lineal H_n se activa, y en el tiempo $t = 0$, se establece un estado estable fuera del equilibrio (véase la figura 3.3 (b)). Además, en base a las ecuaciones de movimiento de las NEGF expuestas en una sección del apéndice B, las funciones de Green ordinarias en el dominio de frecuencias permiten que las ecuaciones de Dyson ordenadas por el contorno (B.13) tienen soluciones de la forma [268]:

$$G_c^r = G_0^{a\dagger} = [(\omega + i\eta)^2 I - K^C - \Sigma^r]^{-1}, \quad (3.37)$$

$$G_c^< = G_0^r \Sigma^< G_0^a, \quad (3.38)$$

$$G_c^r = (G_0^{r-1} - \Sigma_n^r)^{-1}, \quad (3.39)$$

$$G_c^< = G_c^r (\Sigma^< + \Sigma_n^<) G_c^a, \quad (3.40)$$

donde, la parte conectada de la función de Green G_c se usará como G en la ecuación (3.43), y el subíndice extra c se omitirá desde aquí para adelante para no complicar la notación utilizada.

Flujo térmico y conductancia de fonones

Ahora, con todo lo expuesto anteriormente, se puede definir el flujo de corriente térmico, que va desde el contacto izquierdo a la región central como:

$$J_I = -\langle \dot{H}_I(t) \rangle = i\langle [H_I(t), V^{IC}(t)] \rangle. \quad (3.41)$$

Por un lado, la interpretación del flujo térmico es algo sutil, ya que los contactos son semi-infinitos en extensión. Por otro lado, el flujo es obtenido mediante la ecuación de movimiento de Heisenberg $J_I = \langle (\dot{u}^I)^T V^{IC} u^C \rangle$, en $t = 0$. El valor esperado se puede expresar en términos de la función de Green $G_{CI}^<(t, t') = -i\langle u^I(t') u^C(t)^T \rangle^T$. Además, usando el hecho de que los operadores u y \dot{u} están relacionados en el espacio de Fourier como $\dot{u}[\omega] = (-i\omega)u[\omega]$, se puede eliminar la derivada y obtener lo siguiente:

$$J_I = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} (V^{IC} G_{CI}^<[\omega]) \omega d\omega. \quad (3.42)$$

Utilizando los resultados anteriores, se puede expresar la función de Green mixta del contacto y la región central con la función de Green solo de la región central aplicando el teorema de Langreth [269]. Por lo tanto, se escribe la función de Green ordenada por el

contorno en relación a las funciones de Green ordinarias como $G_{CI}^< = G_{CC}^r[\omega]V^{CI}g_I^<[\omega] + G_{CC}^<[\omega]V^{CI}g_I^a[\omega]$. Y la expresión final para el flujo térmico se puede escribir como

$$J_I = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Tr \left(G^r[\omega] \Sigma_I^<[\omega] + G^<[\omega] \Sigma_I^a[\omega] \right) \omega d\omega, \quad (3.43)$$

donde la auto-energía debida a la interacción con el contacto izquierdo es $\Sigma_I = V^{CI}g_IV^{IC}$. Para simplificar, se ha dejado de lado el subíndice C en las funciones de Green que denotaba la región central. Este último resultado es una fórmula válida para el caso de fonones [243, 268], análogo a la corriente de electrones. Sin embargo, se puede obtener una expresión simetrizada para el flujo térmico generado por ambos contactos¹⁰, $J = \frac{1}{4}(J_I + J_I^* - J_D - J_D^*)$

$$J = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty Tr \left((G^r - G^a)(\Sigma_D^< - \Sigma_I^<) + iG^<(\Gamma_D - \Gamma_I) \right) \omega d\omega, \quad (3.44)$$

$$J = \int_0^\infty \frac{\omega}{2\pi} \Xi_{ph}[\omega] (f_I - f_D) d\omega, \quad (3.45)$$

donde $\Gamma_\alpha = i(\Sigma_\alpha^r - \Sigma_\alpha^a)$. Ξ_{ph} viene a ser el coeficiente de transmisión de fonones, y $f_{I,D} = \{\exp(\hbar\omega/k_B T_{I,D}) - 1\}^{-1}$ son las distribuciones de Bose-Einstein para los contactos del lado izquierdo y derecho, respectivamente. En consecuencia, se puede definir la conductancia térmica de fonones como sigue:

$$\mathcal{K}_{ph} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{J}{\Delta T} = \frac{\delta J}{\delta T}, \quad (3.46)$$

donde δT expresa la diferencia de temperaturas entre los contactos, tal que $T_I = T + (\Delta T/2)$ y $T_D = T - (\Delta T/2)$. Utilizando la ecuación (3.44), se puede realmente tomar el límite $\Delta T \rightarrow 0$ al introducir derivadas variacionales a las funciones de Green, es decir, $\frac{\delta G}{\delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{G(T_I, T_D) - G(T, T)}{T_I - T_D}$, o incluso al propio flujo térmico. La diferencia en el numerador es el valor de una función cuando los contactos están a dos temperaturas diferentes, excepto cuando el valor del sistema está en equilibrio en $T_I = T_D = T$. Con esta notación, se puede expresar la conductancia en una forma similar a la formulación de Landauer [270, 271], para el transporte balístico como:

$$\mathcal{K}_{ph} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \omega \Xi_{ph}[\omega] \frac{\partial f(\omega)}{\partial T} d\omega, \quad (3.47)$$

donde el coeficiente de transmisión de fonones efectivo está descrito por la siguiente expresión:

$$\Xi_{ph}[\omega] = \frac{1}{2} Tr \left(G^r(\Gamma_I + \frac{1}{2}\Gamma_n - \mathcal{S}) G^a \Gamma_D \right) + \frac{1}{2} Tr \left(G^a \Gamma_I G^r(\Gamma_D + \frac{1}{2}\Gamma_n + \mathcal{S}) \right) \quad (3.48)$$

$$\Xi_{ph}[\omega] = Tr \left(G^r[\omega] \Gamma_I G^a[\omega] \Gamma_D \right). \quad (3.49)$$

Es pertinente mencionar que el efecto no lineal en la ecuación (3.48) está reflejado en los términos extras $\Gamma_n = i(\Sigma_n^r - \Sigma_n^a)$ y $\mathcal{S} = i \left[f \left(\frac{\delta \Sigma_n^r}{\delta T} - \frac{\delta \Sigma_n^a}{\delta T} \right) - \frac{\delta \Sigma_n^<}{\delta T} \right] \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)^{-1}$, donde la ecuación (3.48) es una generalización de la fórmula de Caroli [250], para el transporte balístico.

¹⁰Es conveniente notar la condición importante sobre la conservación del flujo, es decir, $J_I = -J_D$, donde J_I es real.

Otra de las cantidades físicas importantes basadas en las funciones de Green es la densidad de estados (DOS) de fonones. Por lo tanto, Suponiendo que el sistema tiene $3N = \int_0^\infty \eta_{ph}(\omega) d\omega$ grados de libertad, entonces el n -ésimo modo del fonón posee una frecuencia de ω_n . Además, este sistema seguirá la ecuación dinámica, $K|u_n\rangle = \omega_n^2|u_n\rangle$, y la DOS de los fonones puede ser definida como:

$$\eta_{ph}(\omega) = \sum_n \delta(\omega - \omega_n) = \sum_{i=1}^N \eta^i(\omega), \quad (3.50)$$

donde la $\eta^i(\omega) = \sum |u_n^i|^2 \delta(\omega - \omega_n)$ expresa la DOS local de fonones, ambas densidades dan información relevante del sistema sobre la distribución de los modos vibracionales en todo el dominio de frecuencias. Sin embargo, la DOS de fonones puede expresarse en términos de las funciones de Green según la relación $-\frac{2\omega}{\pi}(\text{Im}G^r[\omega]) = \sum_n |u_n^i|^2 (\delta(\omega - \omega_n) + \delta(\omega + \omega_n))$, donde si $\omega > 0$ entonces $\delta(\omega + \omega_n) = 0$, por consiguiente se tiene que:

$$\eta_{ph}^i(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}(\text{Im}G^r[\omega]) \quad (3.51)$$

Vale la pena comentar que a altas temperaturas, la simulación de MD es un método adecuado y numéricamente exacto para el problema de la conducción de calor, incluso incluyendo efectos anarmónicos. En consecuencia, existen reportes donde mencionan que los termostatos de calor estándares utilizados en MD, como Nosé-Hoover o Langevin, varían ligeramente el valor suministrado de los contactos al dispositivo o región central. Por ejemplo, el baño térmico adecuado y correcto debe seguir la dinámica de Langevin con aspectos distintos. Dhar y Roy han dado una deducción para el problema de unión en estos sistemas de transporte [272]. Además, la idea es resolver primero los grados de libertad de los contactos u_L y u_R , lo cual es fácil ya que es un sistema lineal; para mayores detalles de estos cálculos revisar la referencia [263].

3.3.2. DFT basado en *Tight-Binding*

El método DFT es un método muy poderoso para el cálculo de optimización estructural y propiedades físicas-químicas de moléculas, sistemas de baja dimensión, y sólidos. Por un lado, si bien los códigos basados en las ecuaciones de KS son cada vez más potentes y eficientes con lo cual se puede estudiar sistemas con un cierto tamaño y una complejidad mayor, por el otro lado, existe una demanda de métodos aún más rápidos pero aproximados para alcanzar tamaños de sistemas mucho más grandes, y escalas de tiempo extendidas en simulaciones de dinámica molecular. En consecuencia, los métodos de MD son varios órdenes de magnitud más rápidos que los DFT, que permite tratar cientos de miles a millones de átomos y seguir su dinámica en la escala de tiempo de nanosegundos (mayores detalles en la siguiente sección). Sin embargo, dichos métodos contienen una gran cantidad de parámetros empíricos y con ello pueden ser muy precisos para la descripción de sistemas específicos. Pero, a su vez pueden limitarse a ciertos elementos, es decir, que existe una falta de disponibilidad de parámetros para una serie de elementos, claro está incluyendo efectos cuánticos en este tipo de simulaciones. Por otra parte, el caso intermedio entre DFT y MD son los métodos *Tight-Binding* (TB) [273], que representan la contrapartida de los métodos semi-empíricos (SE). Además, en el esquema TB es ya conocido que una representación de un conjunto de bases orbital-atómico limitada puede ser usada como base para un tratamiento aproximado casi sin parámetros dentro del método DFT de las ecuaciones de KS [274, 275]. Por consiguiente, estas ideas dieron como resultado un método TB basado en la teoría del funcional de la densidad (DFTB), donde claramente el método DFTB combina la

eficiencia computacional de los métodos SE y TB. Además, su parametrización es menos empírica y fácil de realizar porque está relacionada con una serie de cálculos de DFT. Vale la pena mencionar que la correlación de electrones en DFTB se incluye desde el principio. En contraste, este método transfiere todas las fallas de los resultados de DFT, especialmente del uso de las funcionales de intercambio-correlación.

El método DFTB puede derivarse a partir de una expansión de la serie de Taylor de la energía total KS que es una funcional de la densidad electrónica [201, 276], en torno a una densidad de referencia elegida correctamente. Por lo tanto, la ecuación básica KS para la obtención de la energía total DFTB es la ecuación (3.13) más la energía repulsiva entre núcleos: $E^{KS}[\rho] = T_{gas}[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{n-n}$. Ahora, en lugar de encontrar la densidad electrónica que minimiza la energía, se supone una densidad de referencia ρ_0 , donde la densidad electrónica es perturbada por alguna fluctuación de densidad, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$. Luego, la funcional de la energía de intercambio-correlación se expande en una serie de Taylor inicialmente hasta el tercer orden, $V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho_0 + \delta\rho]}{\delta\rho}$. Por consiguiente, la energía total DFTB puede escribirse como sigue [276]:

$$\begin{aligned}
 E[\rho_0 + \delta\rho] &= \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{XC}[\rho_0]\rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho_0] \\
 &+ \sum_i f_i \langle \psi_i | H[\rho_0] | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 &+ \frac{1}{6} \int \left(\frac{\delta^3 E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}'')} \right)_{\rho_0} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}'') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \\
 E[\rho_0 + \delta\rho] &= E^0[\rho_0] + E^1[\rho_0, \delta\rho] + E^2[\rho_0, (\delta\rho)^2] + E^3[\rho_0, (\delta\rho)^3]
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

Por lo tanto, dependiendo de la inclusión de los términos de la última expansión, se han implementado diferentes aproximaciones del método DFTB, que se construyen sucesivamente uno encima del otro. Es decir, diferentes niveles de aproximación pueden ser introducidas para el truncamiento de la expansión de Taylor [277]. Por ejemplo, los métodos DFTB estándares, como el método DFTB *non-self-consistent* (DFTB *non-scc*), no consideran los términos de segundo orden a más en las fluctuaciones de la densidad electrónica [278], es decir, que solo se considera las dos primeras contribuciones de la ecuación (3.52), $E^0[\rho_0]$ y $E^1[\rho_0, \delta\rho]$. En consecuencia, para la contribución E^0 se pueden calcular y tabular por adelantado como funciones de la distancia entre pares atómicos. La otra contribución E^1 al método DFTB *non-scc* se resume junto con el término de la energía de repulsión nuclear y se puede reescribir como la suma de términos repulsivos por pares [276]. Sin embargo, podemos reescribir las densidades y los potenciales como superposiciones de orbitales atómicos, ϕ_μ , incluyendo los orbitales KS [275]. La representación de los orbitales de KS pueden expandirse en un conjunto de funciones atómicas localizadas de átomo centrado (LCAO, del inglés *Linear Combination of Atomic Orbitals*)¹¹, $\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_\mu c_{i\mu} \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$, donde \mathbf{R}_a es la posición nuclear del átomo a . Además, según el método TB para el DFTB *non-scc*, el Hamiltoniano y la matriz de solapamiento pueden usualmente aproximarse como una suma de

¹¹Esta base es una superposición de orbitales atómicos y se obtienen mediante la resolución de la ecuación de KS inicialmente para átomos neutros de simetría esférica con espín no polarizado de manera auto-consistente. Y en la parte del potencial pseudoatómico efectivo usamos la aproximación LDA para el potencial de intercambio-correlación, esta y otras consideraciones nos lleva a determinar el orbital atómico como una combinación lineal de los orbitales tipo Slater, $\phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha,l,m} A_{n\alpha} Y_{lm}(r) r^l e^{-\alpha r}$.

términos de potenciales de un solo centro y de dos centros de alcance corto, de la siguiente manera:

$$E^0 + E^1 \cong \sum_a V_a^{rep}[\rho_0^a] + \frac{1}{2} \sum_{a,b} V_{ab}^{rep}[\rho_0^a, \rho_0^b, R_{ab}], \quad (3.53)$$

donde $\rho_0^{a/b}$ es la densidad referencial para el átomo a/b , y $R_{ab} = |\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a|$ expresa la distancia interatómica entre los átomos a y b . Los potenciales pares V_{ab}^{rep} (energía repulsiva entre los átomos) se ajustan al tipo de elemento atómico y dependen de la distancia entre ellos [279]. Con lo que la energía total del método DFTB *non-scc* se puede escribir como:

$$E_{non-scc}^{DFTB} = \sum_i \sum_{a,b} \sum_{\mu,\nu} f_i c_{i\mu} c_{i\nu} H_{\mu\nu}[\rho_0] + \frac{1}{2} \sum_{a,b} V_{ab}^{rep}[\rho_0^a, \rho_0^b, R_{ab}]. \quad (3.54)$$

Adicionalmente, las ecuaciones se deducen tomando la derivada de la energía total de DFTB *non-scc* con respecto a las restricciones de normalización, $\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, para calcular los coeficientes de los orbitales atómicos, $\frac{\partial}{\partial c} (E_{non-scc}^{DFTB} - \sum_k f_k \lambda_k \{ \sum_{a,b} \sum_{\mu,\nu} c_{k\mu} c_{k\nu} S_{\mu\nu} - 1 \}) = 0$, donde estas ecuaciones están aproximadas a DFTB *non-scc* respecto a una considerada densidad de referencia. Por lo tanto, reemplazando la ecuación (3.54) en esta última obtenemos lo siguiente:

$$\sum_b \sum_{\nu} c_{i\nu} \{ H_{\mu\nu}[\rho_0] - \lambda_i S_{\mu\nu} \} = 0, \quad (3.55)$$

donde $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ es la matriz de solapamiento. Vale la pena comentar, que los elementos de la matriz de $H_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$ son calculados y tabulados para cada par de tipo de átomos y para diferentes distancias interatómicas¹². Con ello, se construye la energía total del método DFTB *non-scc* que puede expresarse en términos de λ_i a partir de la ecuación (3.54) de la siguiente manera:

$$E_{non-scc}^{DFTB} = \sum_i f_i \lambda_i + \frac{1}{2} \sum_{a,b} V_{ab}^{rep}. \quad (3.56)$$

Por otro lado, la aproximación posterior a DFTB *non-scc* incluye términos que corresponden a una representación de carga auto-consistente DFTB *self-consistent charge* (DFTB *scc*), donde se considera el segundo orden de la expansión de la funcional de la energía de intercambio-correlación [283], $E^2[\rho_0, (\delta\rho)^2]$. Además, la desviación de la densidad del estado fundamental desde la densidad de referencia está representada solo por los monopolos de carga, condicionando de mejor manera el balance de carga entre átomos [284]. Por lo tanto, esto conduce a una representación eficiente en términos de cargas atómicas (Mulliken, δq), parámetros de dureza química (Hubbard, U) y leyes de Coulomb escaladas. Así mismo, ningún parámetro ajustable adicional ingresa al formalismo DFTB *scc*, siendo importante para los sistemas con reorganización de carga considerable. En consecuencia, la energía total del método DFTB *scc* se puede escribir de la siguiente forma [279]:

$$E_{scc}^{DFTB} = \sum_i f_i \lambda_i + \frac{1}{2} \sum_{a,b} V_{ab}^{rep} - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \delta q_b (q_a^0 \gamma_{ab} + q_a \gamma_{ba}), \quad (3.57)$$

¹²Los parámetros para $S_{\mu\nu}$ y $H_{\mu\nu}$ se pueden encontrar en los archivos Slater-Koster para diferentes elementos químicos [280], suministrados por el paquete de DFTB+ [281, 282]. Para el caso de los elementos de la matriz dinámica K_{ij} , se calculan numéricamente bajo diferencias finitas (matrices Hessianas), y se obtienen inmediatamente debido a que ya están implementadas en el paquete DFTB+, en su versión interna.

donde $\delta q_b = q_b - q_b^0$ expresa la carga de Mulliken para el átomo b (fluctuación de carga), q_a^0 es la carga de los electrones de valencia del átomo neutral a , $q_a = \sum_i \sum_{\mu\nu} f_i c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}$ es la carga del átomo a dentro de la molécula, y γ_{ab} es la interacción entre las fluctuaciones de carga a y b . Asimismo, la igualdad $\delta\rho = \sum_a \delta\rho^a$ es una superposición de varias fluctuaciones de densidad atómica $\delta\rho^a$ (carga de monopolos) [283]. Por otra parte, para valores grandes de R_{ab} la intensidad tiende a $\gamma_{ab} \rightarrow 1/R_{ab}$ describiendo solo interacción Coulombiana, y para $a = b$ se tiene que $\gamma_{ab} = U_a$ describiendo la auto-repulsión del sitio a , afectando la interacción electrón-electrón dentro del átomo [283, 285].

Vale la pena comentar que la otra contribución de tercer orden en la expansión de Taylor, $E^3[\rho_0, (\delta\rho)^3]$, de la funcional de la energía de intercambio-correlación en la ecuación (3.52) es otra aproximación DFTB alternativa y recientemente desarrollada [279, 286], que no se describe en la presente tesis. Sin embargo, y en general para parametrizar varias aproximaciones del método DFTB, primero se tiene que determinar cuatro parámetros por tipo de átomo [276]. Estos son los radios de confinamiento r_0 para los orbitales atómicos (ϕ_μ), los radios de confinamiento r_0^d para las densidades atómicas (ρ_0^a), los parámetros atómicos de Hubbard U_a y su derivada U_a^d , que se pueden determinar mediante cálculos de DFT [285]. Por lo general, para determinar para cada par de átomos la energía total respecto a la distancia R_{ab} se utiliza un método DFT de alto nivel, de tal manera se determina $E^1 + E^2 + E^3$ también respecto a la distancia de enlace, y luego se calcula la energía E^{rep} como; $E^{rep} = E^{total} - (E^1 + E^2 + E^3)$.

Vale la pena puntualizar que la forma adecuada de elegir un método DFTB, dentro de las dos aproximaciones de DFTB *nsc* y de DFTB *scc*, inicialmente depende del tipo de átomos del sistema en estudio, es decir, si usamos el DFTB *non-scc* debe ser para sistemas homonucleares donde la transferencia de carga entre átomos es despreciable (muy pequeña) o para sistemas donde los valores de sus electronegatividades estén muy cerca o incluso sean similares [284, 287, 288]. Si usamos el DFTB *scc* debe ser para sistemas no homonucleares con transferencia de carga considerable donde difícilmente se mantiene un equilibrio de carga [289, 290, 291].

En resumen, el método DFTB en combinación con la técnica NEGF es una herramienta potente que se extendió para el cálculo de las propiedades de transporte de electrones y fonones a escalas moleculares de nanoestructuras orgánicas e inorgánicas (todas ellas de pocos miles de átomos aproximadamente) [292, 293, 294]. Además, el método combinado DFTB-NEGF está implementado en el código DFTB+ y puede ser utilizado para estudiar a los nanomateriales novedosos de baja dimensionalidad. Sin embargo, la influencia de varios parámetros de control (enlace químico, dopaje, defectos, tensión, entre otros) en la nanoescala para el transporte electrónico y fonónico puede abrir la posibilidad de obtener candidatos potenciales y útiles para el diseño de la próxima generación de dispositivos electrónicos. Vale la pena recalcar, que el método DFTB-NEGF solo considera interacciones armónicas para el transporte térmico, en base al cálculo de la matriz dinámica que guarda información relevante de los modos vibracionales. En la figura 3.4 se muestra un diagrama de flujo del algoritmo del método DFTB-NEGF, donde se observa el proceso de calculo de las propiedades de transporte según la técnica NEGF [295], descritas líneas arriba.

A continuación mencionaremos algunas implementaciones DFTB realizadas en diferentes códigos de distribución como: DFTB+, AMBER, ADF, CP2K, entre otros. El paquete basado en el método combinado DFTB-NEGF para el cálculo del transporte cuántico que se utilizó exclusivamente en el presente trabajo de tesis es el DFTB+ [282], en una versión interna.

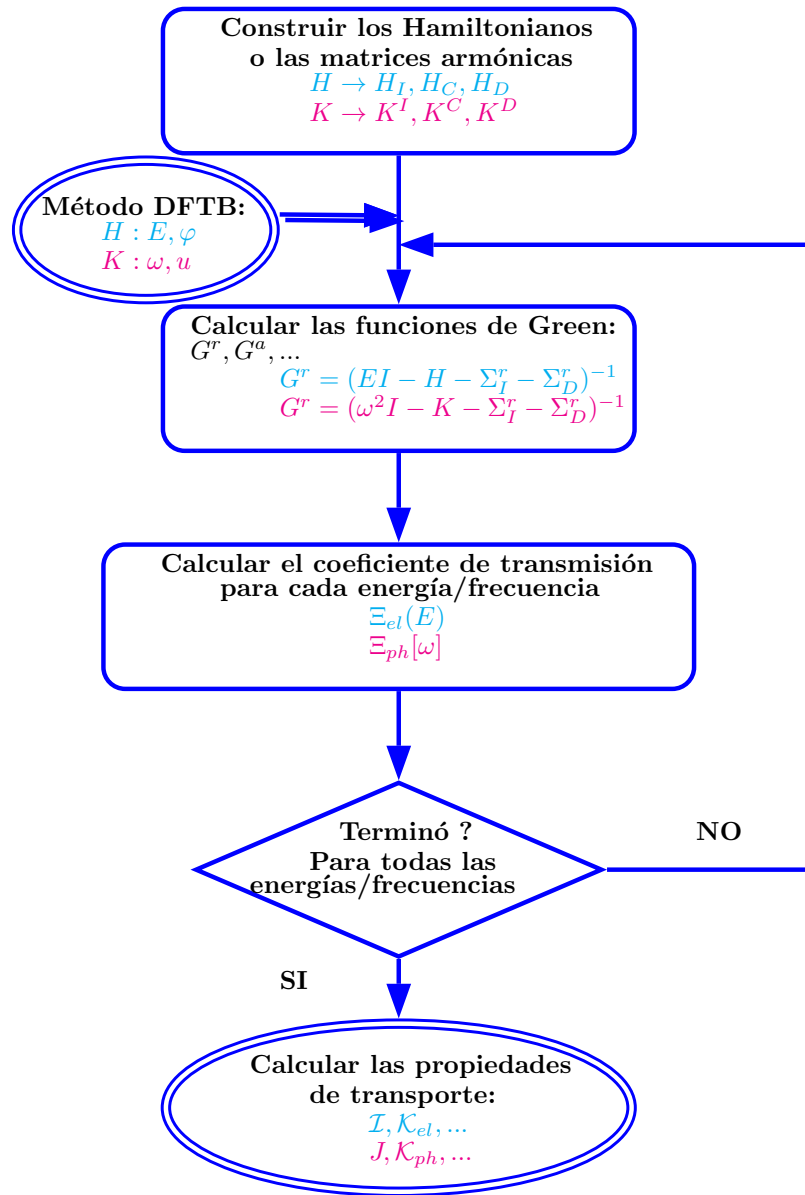


FIGURA 3.4: Diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo del transporte cuántico empleando el método DFTB-NEGF.

3.4. Dinámica molecular

La simulación computacional realmente comenzó en la década de 1950, donde se describieron por primera vez dos métodos principales de simulación: el método Monte Carlo (MC) [296], y el método de Dinámica Molecular (MD) [297]¹³. Actualmente, dinámica molecular clásica es una herramienta para la investigación ampliamente utilizada en diversas disciplinas como física, química, ciencia de materiales, biología, geología, entre otras. Además MD es útil para estudiar sistemas orgánicos e inorgánicos de gran tamaño, incluyendo otros estados en que se encuentre el sistema en estudio [298, 299], es decir, se puede determinar las propiedades energéticas, estructurales, mecánicas y térmicas de un sistemas de

¹³La aproximación Born-Oppenheimer es asumida valida y la energía potencial del sistema es calculada en función de las coordenadas nucleares usando un potencial interatómico.

partículas en equilibrio y fuera de este. Sin embargo, en este método la evolución temporal de un sistema de N partículas interactuantes es expresada resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton y así obtener el comportamiento dinámico de un sistema de muchas partículas en un esquema clásico.

3.4.1. Mecánica clásica y soluciones numéricas

La mecánica clásica sirve para describir un conjunto dinámico de N partículas simples usando la formulación de Hamilton, esto ayuda a describir los fundamentos de la MD. El Hamiltoniano del sistema de N partículas se muestra a continuación como:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}), \quad (3.58)$$

donde \mathbf{p}_i es el momento de la i -ésima partícula y U es la energía potencial efectiva. Además, considerando un sistema aislado, es decir, que no intercambia energía con su vecindad (la energía se conserva), las ecuaciones de movimiento de las N partículas se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial U}{\partial r_i} = F_i, \quad (3.59)$$

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i}, \quad (3.60)$$

donde F_i es la fuerza aplicada a la i -ésima partícula. Ahora, sustituyendo la ecuación (3.60) en (3.59) se obtiene la segunda ley de Newton, como

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i. \quad (3.61)$$

Por lo tanto, el esquema del método de simulación de MD consiste esencialmente en la integración de las ecuaciones de movimiento mediante algún método numérico¹⁴. Sin embargo, se tiene bastante conocimiento de como integrar las ecuaciones de movimiento de un sistema dinámico de manera más efectiva y precisa [301]. Vale la pena destacar que una simulación de MD puede ser vista como un sistema que evoluciona en un periodo de tiempo donde las partículas constituyentes dentro de un campo de fuerzas se mueven en un espacio de fases a lo largo de sus trayectorias determinadas por las ecuaciones de movimiento, donde a partir del conocimiento de esas trayectorias, las propiedades termodinámicas y de transporte del sistema en estudio se pueden obtener de forma confiable.

No obstante, para obtener el campo de fuerzas que actúa sobre la i -ésima partícula necesitamos conocer la función de energía potencial que representa las interacciones entre las partículas, esta función se conoce como potencial interatómico, U (*force field*). En consecuencia, la ecuación que relaciona la fuerza con la energía potencial es expresada como:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U_i. \quad (3.62)$$

Posterior al cálculo del campo de fuerzas, las cantidades como la velocidad y la posición de la i -ésima partícula son obtenidas a través de la integración numérica mediante diferencias finitas en el tiempo. Además, esto se observa al tomar la expansión de Taylor de la posición respecto al tiempo $t + \Delta t$,

¹⁴Existen dos métodos populares de integración respecto al tiempo para cálculos de MD: el primero es el algoritmo de Verlet y el otro el de predictor-corrector [300].

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 + \dots, \quad (3.63)$$

donde Δt es el paso de tiempo (*time step*) discretizado y se determina en base a las vibraciones atómicas para un material determinado (por ejemplo de $10^{-14}s$ o fs) [199]. Ahora se aborda las soluciones numéricas del conjunto de ecuaciones de movimiento diferenciales de N partículas que interactúan a través de una potencial U , para dar a conocer la evolución del sistema de partículas en el tiempo. Para tal objetivo, diversos algoritmos son empleados para realizar la integración numérica de la ecuación (3.63), donde el objetivo es garantizar la estabilidad numérica [299, 301]. A continuación se exponen los algoritmos principales de solución numérica de la segunda ley de Newton que gobierna el movimiento de las N partículas.

Algoritmo de Verlet de velocidades

El algoritmo de Verlet de velocidades propuesto en 1968 (*Velocity Verlet Algorithm*) es uno de los métodos más populares implementado para la solución numérica en MD [302, 303]. En este método primero se inicia con un paso de tiempo $\Delta t/2$, de modo que la velocidad queda como $\dot{\mathbf{r}}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t$, posteriormente la posición avanza en una razón de medio paso ($\mathbf{r}(t + \Delta t)$) y esta información sirve para determinar la aceleración. Luego actualizamos la velocidad en un *time step* completo, Δt , como se muestra en las siguientes relaciones:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t/2)\Delta t, \quad (3.64)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t)\Delta t, \quad (3.65)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}}{m} = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t + \Delta t)). \quad (3.66)$$

Vale la pena destacar que las velocidades se actualizan solo después de calcular las nuevas posiciones y las aceleraciones (equivalentes a las nuevas fuerzas). El resultado de este algoritmo de Verlet de velocidades es fácil de implementar, es reversible y preciso en el tiempo, funciona bien tanto para pasos de tiempo cortos como largos, y es estable ya que las posiciones y velocidades se calculan para cada paso de tiempo [303]. Por lo general, muestra algunas fluctuaciones de energía, pero no hay cambios de energía a largo plazo. Otro algoritmo de mayor orden es el algoritmo predictor-corrector, cuyo esquema de integración provee mayor precisión [299]. Ahora bien, con la integración temporal de la ecuación (3.61) se prescriben las condiciones iniciales, es decir, las posiciones atómicas y la distribución de velocidades. También, es preciso mencionar que las posiciones atómicas se pueden especificar a partir de la información cristalográfica conocida del sistema o material de interés, donde los archivos cristalográficos de la estructura del sistema se pueden encontrar en bases de datos de acceso abierto [304, 305]. Por otra parte, la elección de las velocidades atómicas generalmente sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann de modo que las velocidades atómicas deben corresponder con la temperatura establecida inicialmente. Además, las condiciones de contorno deben ser impuestas y el enfoque más utilizado son las condiciones de

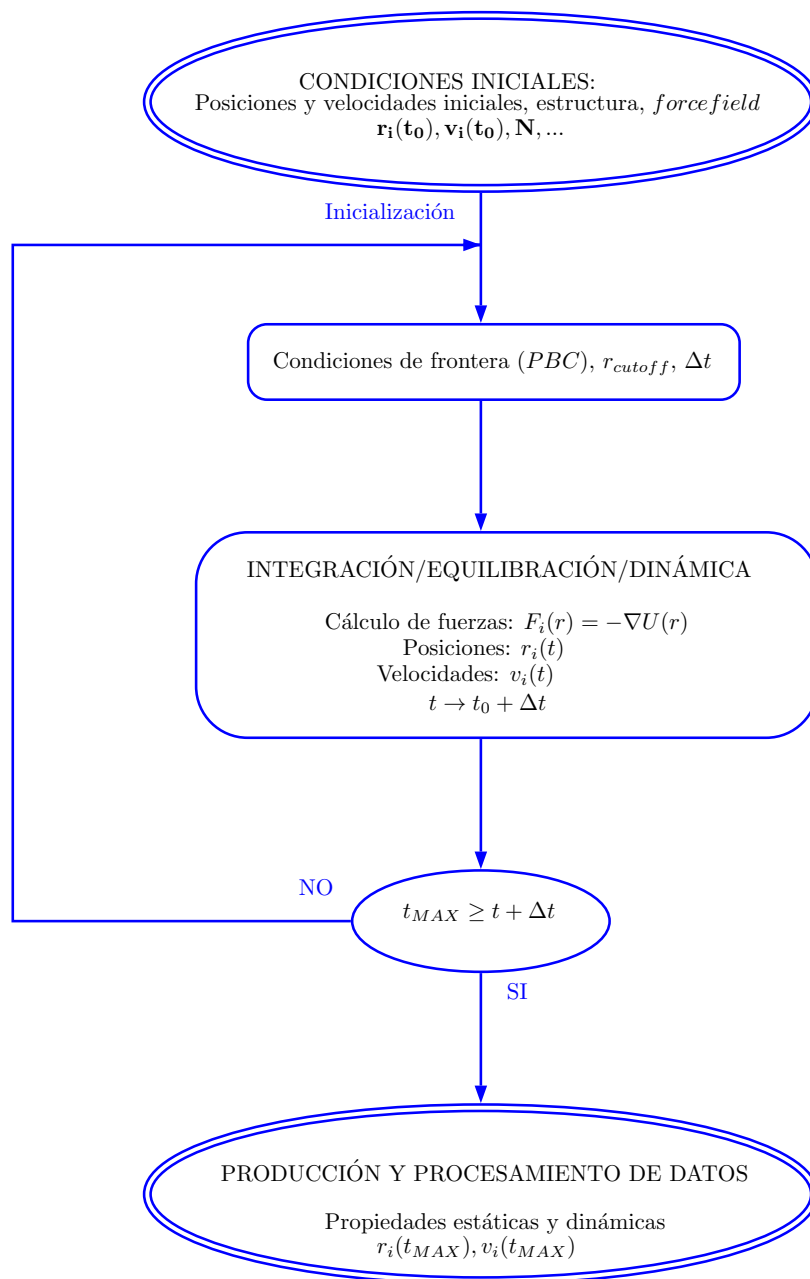


FIGURA 3.5: Diagrama de flujo típico de un proceso de simulación de MD.

frontera periódicas (PBC, del inglés *Periodic Boundary Condition*) en tres dimensiones¹⁵, también conocidas como condiciones de frontera de Born-von Karman. Otro enfoque, comúnmente usado es la geometría de losas donde dos dimensiones son periódicas y la tercera es una superficie libre. Sin embargo, para tener una mejor ilustración del esquema y proceso de una simulación de MD se puede ver la figura 3.5.

¹⁵En un líquido, o en un sólido amorfo, el uso de PBC impone una simetría artificial, cuyas consecuencias pueden ser sutiles. Otra limitación surge en el estudio de defectos e impurezas en sólidos, es decir, el uso de PBC implica que se está considerando una gran concentración del defecto o impureza en el sistema porque no siempre podemos hacer que la caja de simulación sea tan grande debido al costo computacional.

Algoritmo Predictor-Corrector

El algoritmo predictor-corrector desarrollado inicialmente por A. Rahman en 1964 es un algoritmo de orden superior que utiliza información de derivadas de orden superior de las coordenadas atómicas [306]. Además, este método también es uno de los más frecuentemente implementados en MD [299]. En este esquema, se espera una mayor precisión utilizando los datos de los pasos anteriores y usándolos para la corrección del paso siguiente, como se puede observar a continuación:

- **Predictor.**- Las posiciones, velocidades, y aceleraciones en el tiempo $t + \Delta t$ son predichas por las expansiones de Taylor usando sus valores actuales:

$$\mathbf{r}_{pre}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (3.67)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{pre}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\Delta t^2 + \dots \quad (3.68)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_{pre}(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^4\mathbf{r}(t)}{dt^4}\Delta t^2 + \dots \quad (3.69)$$

- **Evaluación del error.**- La fuerza es calculada en el tiempo $t + \Delta t$ tomando el gradiente del potencial para las nuevas posiciones. La aceleración resultante $\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t)$ de esta fuerza será en general diferente a la aceleración preestablecida, $\ddot{\mathbf{r}}_{pre}(t + \Delta t)$. La diferencia pequeña entre esos valores viene a ser un rango de error, como:

$$\Delta\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) - \ddot{\mathbf{r}}_{pre}(t + \Delta t). \quad (3.70)$$

- **Corrector.**- Suponiendo que las diferencias para otras cantidades también son pequeñas, se considera que todas ellas son proporcionales entre sí a $\Delta\ddot{\mathbf{r}}$. Por lo tanto, las posiciones y velocidades se corrigen proporcionalmente a sus errores calculados respectivamente:

$$\mathbf{r}_{cor}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{pre}(t + \Delta t) + \alpha_0\Delta\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t). \quad (3.71)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{cor}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_{pre}(t + \Delta t) + \alpha_1\Delta\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t). \quad (3.72)$$

Las constantes, α_i , dependen principalmente de la cantidad de derivadas que se incluyen en las expansiones de Taylor y varían entre 1 y 0. Este método es muy preciso y estable, casi sin fluctuaciones durante la ejecución y es especialmente bueno para simulaciones de MD a temperatura constante. Sin embargo, no es reversible en el tiempo debido a su entrelazado de las correcciones de errores. Por lo tanto, el método tiene una tendencia a mostrar cambios de energía con pasos de tiempo más largos ($>5 fs$) y necesita mucho más espacio de almacenamiento. Este algoritmo es más avanzado que el algoritmo Gear [307], donde hay una mayor precisión al tomar derivadas de orden superior de las posiciones de las partículas.

Sin embargo, la característica más importante de las simulaciones de MD es el potencial interatómico (*force field*). La expresión del potencial en su forma funcional, debe capturar con precisión la energía potencial de interacción entre las partículas para garantizar la fidelidad en las simulaciones de MD. En la mayoría de casos, los potenciales se parametrizan con respecto a los datos experimentales (modelos empíricos), en otros casos con respecto a los datos *ab-initio*, o una combinación adecuada de los dos métodos, donde se debe incorporar adecuadamente la información cuántica de las partículas en interacción, las formas más

populares de estos potenciales se describen en una sección del apéndice B, acompañadas de las colectividades termodinámicas (*ensembles*) para las simulaciones de MD. No obstante, un claro ejemplo de estas consideraciones y de la aplicabilidad práctica de las simulaciones de MD en nanopartículas se presenta en el apéndice A, a modo de analizar las propiedades termodinámicas de estos sistemas.

3.4.2. Método para el transporte térmico clásico

Como es de conocimiento, la mecánica estadística plantea la explicación del comportamiento termodinámico macroscópico en términos de modelos microscópicos subyacentes. Por lo que, todo el comportamiento del estado de equilibrio de estos modelos se basa en la idea de Gibbs y Boltzmann, que es la de reemplazar los promedios de tiempo por promedios del espacio de fase¹⁶. Asimismo, la identificación de la temperatura macroscópica en relación con la energía cinética microscópica hizo que fuera posible restringir y/o controlar la temperatura de un sistema de muchos cuerpos reescalando la energía cinética [308]. Por otro lado, la dinámica molecular fuera del equilibrio (NEMD, del inglés *non-equilibrium molecular dynamics*), método útil para el transporte térmico, se basa en ecuaciones de movimiento reversibles en el tiempo, proporcionando una base microscópica consistente para la segunda ley de la termodinámica macroscópica irreversible [308]. A continuación describiremos este método NEMD que se utiliza en diferentes trabajos presentados en esta tesis.

Dinámica molecular fuera del equilibrio

El método de MD es una herramienta poderosa para abordar problemas de transporte térmico en la micro y nanoescala (sistemas que contienen millones de átomos). Intrínsecamente, incluye una completa anarmonicidad de las interacciones atómicas sin suposición de un límite termodinámico. Por ello, las simulaciones de MD se han utilizado ampliamente tanto en el cálculo de la conductividad térmica como en la investigación de materiales con una buena resistencia térmica interfacial y últimamente en el cálculo de la rectificación térmica en sistemas de baja dimensión. Los métodos para determinar la conductividad térmica de los sistemas 1D y 2D, usando simulaciones de MD se pueden clasificar en tres grupos, es decir, *the steady-state equilibrium method*, *steady-state non-equilibrium method* y *transient molecular dynamics method*. Sin embargo, el método de dinámica molecular del equilibrio (EMD, del inglés *equilibrium molecular dynamics*) está basado en una teoría de respuesta lineal que también se conoce como el método de Green-Kubo [309, 310], en el cual la conductividad térmica se obtiene mediante las expresiones de la función de auto-correlación de la corriente térmica (HCAF, del inglés *heat current autocorrelation function*) [311]:

$$\kappa_{xy} = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle j_x(t) \cdot j_y(t) \rangle dt, \quad (3.73)$$

donde V es el volumen del sistema, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema y j_x/j_y son las corrientes térmicas a lo largo de las direcciones x/y . Los *brackets* denotan el promedio temporal donde el tiempo de integración es finito en simulaciones de MD. Por lo tanto, siempre que se elija un límite superior de tiempo de integración que sea más grande que el tiempo que toman las correlaciones $j - j$ para converger a cero, los resultados son significativos. Por otro lado, la simulación de dinámica molecular fuera del equilibrio (NEMD) se usa ampliamente para caracterizar propiedades térmicas como la conductividad térmica [231, 312], resistencia térmica interfacial [313], entre otras. Entonces, al aplicar dos baños térmicos en los extremos opuestos del sistema, se puede construir un

¹⁶Es preciso mencionar que un promedio del espacio de fase (r, p) debidamente ponderada puede proporcionar la misma información que una simulación dinámica promediada a largo plazo (Hipótesis Ergódica).

gradiente de temperatura en la dirección del flujo de calor. Alternativamente, un flujo de calor se puede imponer directamente al sistema sumando o restando energías cinéticas (método NEMD inverso). Pero una vez que el sistema ha alcanzado un estado estable respecto a un flujo de calor constante, la conductividad térmica κ y otras propiedades térmicas que derivan del flujo térmico se pueden calcular de acuerdo con la ley de Fourier de la conducción de calor

$$\kappa = -\frac{J}{\nabla T}, \quad (3.74)$$

donde J es el flujo térmico, y ∇T es el gradiente de temperatura. Generalmente, si el sistema es de gran tamaño (sólido o sistema de macro-escala) y posee una conductividad térmica baja, el método NEMD toma un tiempo de simulación relativamente largo con respecto a otros sistemas y presenta problemas significativos de condiciones de contorno en las interfaces. Por otro lado, los resultados calculados a partir del método EMD dependen sensiblemente de esas condiciones iniciales en cada simulación. Por lo que, las simulaciones NEMD son basadas en las respuestas del sistema a perturbaciones grandes, útil incluso para evaluar la aparición de efectos no-lineales debido a gradientes de temperatura altos.

Sin embargo, el método NEMD se ha usado tradicionalmente para medir eficientemente los coeficientes de transporte, como la conductividad térmica de diversos nanomateriales. Además, se ha aplicado ampliamente para calcular la resistencia térmica interfacial entre materiales coplanares (híbridos), esta propiedad es un atributo importante en los materiales de interface térmica. Una vez que el material híbrido alcanza el equilibrio térmico, se impone un flujo de calor en el sistema que fluye a través del límite de contacto. El salto de temperatura en la interface se puede utilizar para calcular la resistencia térmica interfacial según la ley de conducción de calor de Fourier. La implementación del método NEMD comienza definiendo regiones de los baños térmicos (pueden ser dos regiones, como se observa en la figura 3.6) en el sistema como una fuente y sumidero de calor. Luego el sistema converge a un estado estable con un flujo térmico constante, donde el tiempo requerido para tal convergencia aumenta con el tamaño del sistema. Posteriormente de construir el gradiente de temperatura en todo el sistema, y haber llegado al estado estable, ahora, se puede calcular la conductividad térmica mediante la ecuación (3.74).

No obstante, para controlar la temperatura de los baños térmicos se puede usar diversos termostatos como Nosé-Hoover, Langevin, y *velocity scaling*, en los trabajos presentados en esta tesis se ha usado el Nosé-Hoover [314, 315]. Además, en las simulaciones de MD, las temperaturas se calculan de acuerdo con el teorema de equipartición de la energía, $\langle E \rangle = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T$, donde $\langle E \rangle$ es la energía cinética promedio, v_i es la velocidad del átomo i , y m es la masa atómica. Sin embargo, el control de la temperatura en las simulaciones de MD se logra manipulando la energía cinética o ajustando directamente las velocidades atómicas (reescalado). Por lo general, la idea clave para el desarrollo de NEMD es la sustitución del entorno termodinámico externo por variables de control interno, estas variables pueden controlar la temperatura, presión, energía, flujo térmico, entre otros, manteniendo estados estables [308].

Además, para que la teoría de la respuesta lineal sea aplicable utilizando este método, el gradiente de temperatura debe ser lo más pequeño posible, por lo tanto, dicho requerimiento debe comprobarse realizando múltiples simulaciones con diferentes gradientes de temperatura [316]. Para lo cual, al realizar simulaciones NEMD aplicando el termostato en las regiones extremas del sistema, la interface entre la parte del termostato y la región central a menudo da lugar a un perfil de temperatura no lineal cerca de los termostatos [317]. Esto

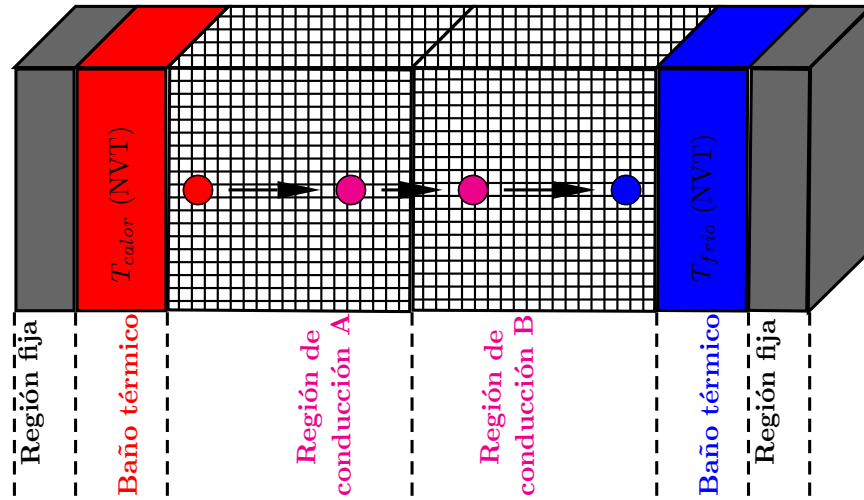


FIGURA 3.6: Representación esquemática de la implementación del método NEMD, donde se muestra las regiones para el transporte térmico, imponiendo una temperatura *bias* ($T_{calor} - T_{frio}$) para determinar así el flujo térmico, J .

aparece debido al desajuste de los espectros de vibración de la red entre el baño térmico y la región central del sistema. Este desajuste provoca la reflexión de los modos de vibración y altera la dinámica de dispersión en la frontera, y por lo tanto, da lugar a una distribución local de fonones no equilibrada, que puede alterar significativamente la conducción de calor en todo el sistema. Para reducir este desajuste en lo mínimo tenemos que elegir los parámetros del termostato apropiadamente.

Primeramente, en los dos extremos de la figura 3.6 se ubican los termostatos Nosé-Hoover con las temperaturas $T_{calor} = (1 + \alpha)T_0$ y $T_{frio} = (1 - \alpha)T_0$, respectivamente, donde α es un parámetro de proporcionalidad para la temperatura (*bias*), por ejemplo $\alpha = 0,1$ o también 10% de T_0 . La diferencia de temperatura entre estos dos extremos es denotada por $\Delta T = 2\alpha T_0$. Por lo tanto, la ecuación de movimiento para los átomos en ambos termostatos está dado por [314]:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = F_i - \gamma p_i \quad (3.75)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\tau^2} \left[\frac{T(t)}{T_0} - 1 \right]. \quad (3.76)$$

También es conveniente que antes de imponer los baños térmicos (termostatos), uno debe equilibrar todo el sistema a una temperatura T_0 con un ensamble canónico NVT , donde el número de átomos, el volumen y la temperatura son conservados. Posteriormente, la temperatura de las regiones de los baños térmicos son fijadas y controladas por la siguiente expresión:

$$T(t) = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle. \quad (3.77)$$

El subíndice i hace referencia a todos los átomos en el termostato, p_i es el momento del i -ésimo átomo. F_i es la fuerza total que actúa sobre el i -ésimo átomo, γ es el parámetro dinámico, y τ es el tiempo de relajación del termostato. Típicamente, después de un tiempo considerable, el $T(t)$ puede estabilizarse alrededor del valor promedio de equilibración T_0 .

La fuerza donde el baño térmico actúa sobre el i -ésimo átomo es expresado por $-\gamma p_i$, así que el flujo térmico inyectado al termostato puede ser evaluado como; $J = \sum_i \left(-\gamma \frac{p_i \cdot p_i}{m_i} \right)$, donde m_i es la masa del i -ésimo átomo. Finalmente mencionar que tanto la simulación de EMD y NEMD están implementadas dentro del paquete **LAMMPS**, que utilizamos en la presente tesis.

Softwares para simulaciones de MD

Actualmente, existen varios códigos basados en licencias GNU disponibles. Uno de los beneficios de usar dichos códigos es que las rutinas para calcular las fuerzas y construir el listado de vecinos han sido altamente optimizadas. Además, la mayoría de estos códigos ofrecen alguna implementación de rutinas paralelas que proporciona un marco para ejecutar simulaciones que pueden contener varios miles de átomos en tamaño (en otros casos hasta millones de átomos). Algunos ejemplos de estos paquetes muy utilizados por la comunidad científica son: **LAMMPS**, **DL_Poly**, **GROMACS**, **XMD**, entre otros.

El trabajo presentado en esta tesis utiliza exclusivamente **LAMMPS** (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [318], código abierto que fue desarrollado para simulaciones en paralelo masivas de sistemas grandes en tamaño y complejidad. Adicionalmente al código se implementó algunos *post processing*, tales como programas en lenguaje fortran y algunos *scripts* en código *bash* para administrar archivos y determinar algunas cantidades relevantes del sistema en estudio.

Capítulo 4

Influencia del dopaje sobre el transporte en hetero-nanotubos

La modificación estructural de los CNTs mediante el dopaje, la tensión, la generación de defectos y la aplicación de un campo externo son la clave de varias cuestiones fundamentales del transporte térmico en el límite cuántico y en otras situaciones en el límite clásico [319]. Los SWCNTs dopados o que incluyen impurezas de sustitución se han estado utilizando como diodos y transistores de efecto campo debido a que es posible ajustar la respuesta eléctrica mediante las impurezas atómicas controlables en estos sistemas [320, 321]. Asimismo, es preciso destacar que los CNTs con impurezas de sustitución de boro y nitrógeno, tipo hetero-nanotubos de C y BN están siendo investigados muy activamente en los últimos años [120, 322].

La principal característica, de los hetero-nanotubos de C y BN es la modificación del *bandgap* electrónico en un amplio intervalo controlando a través de su configuración atómica y composición [323, 324, 120]. Para tal propósito, en el proceso de dopaje los átomos de B y N se consideran candidatos naturales debido a la poca diferencia del parámetro de red que existe entre ambos sistemas (CNT y BNNT), es decir, nanotubos con un diámetro similar e idéntica quiralidad sugiere una sustitución ideal para formar hetero-nanotubos de BNC [325, 24, 326]. Por lo tanto, en este capítulo se investiga la influencia que genera el dopaje en el transporte termoeléctrico, el efecto del dopaje está descrito mediante un patrón de distribución de dopaje (tipo helicoidal, horizontal, aleatoria y vertical) como también la concentración de dopaje que va de 0 % (CNT) hasta 100 % (BNNT).

4.1. Modelos estructurales de dopaje: distribución y concentración

Los parámetros del dopaje como el patrón de distribución y el porcentaje de concentración para la formación de hetero-nanotubos de C y BN es poco conocida [327, 125, 328], y una idea alternativa de estudio es generar diferentes modelos de distribución de co-dopaje (B y N) en el CNT *armchair* (6, 6) de longitud 4.33nm y radio 0.407nm . Además, que experimentalmente este efecto de la distribución aún no se puede controlar a voluntad durante el crecimiento de los hetero-nanotubos de BNC [328]. Por lo tanto, se considera patrones de distribuciones de dopaje tipo: helicoidal, aleatoria, horizontal y vertical, para construir estas distribuciones se ha generado regiones de vacancia y se ha sustituido para cada modelo por una cinta espiral de BN, por anillos de BN (un anillo contiene 3B y 3N), por cadenas de BN y por pequeños segmentos de BNNTs en el CNT (6, 6), respectivamente (véase la figura 4.1). Posteriormente, se varia la concentración del dopaje desde 11 %, 33 %, 50 %, 66 %, hasta 89 % de BN en CNT (6, 6) para las cuatro distribuciones (la concentración de 0 % corresponde al CNT puro y 100 % corresponde al BNNT). Adicionalmente, la distribución aleatoria, horizontal y vertical se repiten para diferentes configuraciones (5, 3 y 3, respectivamente) en la

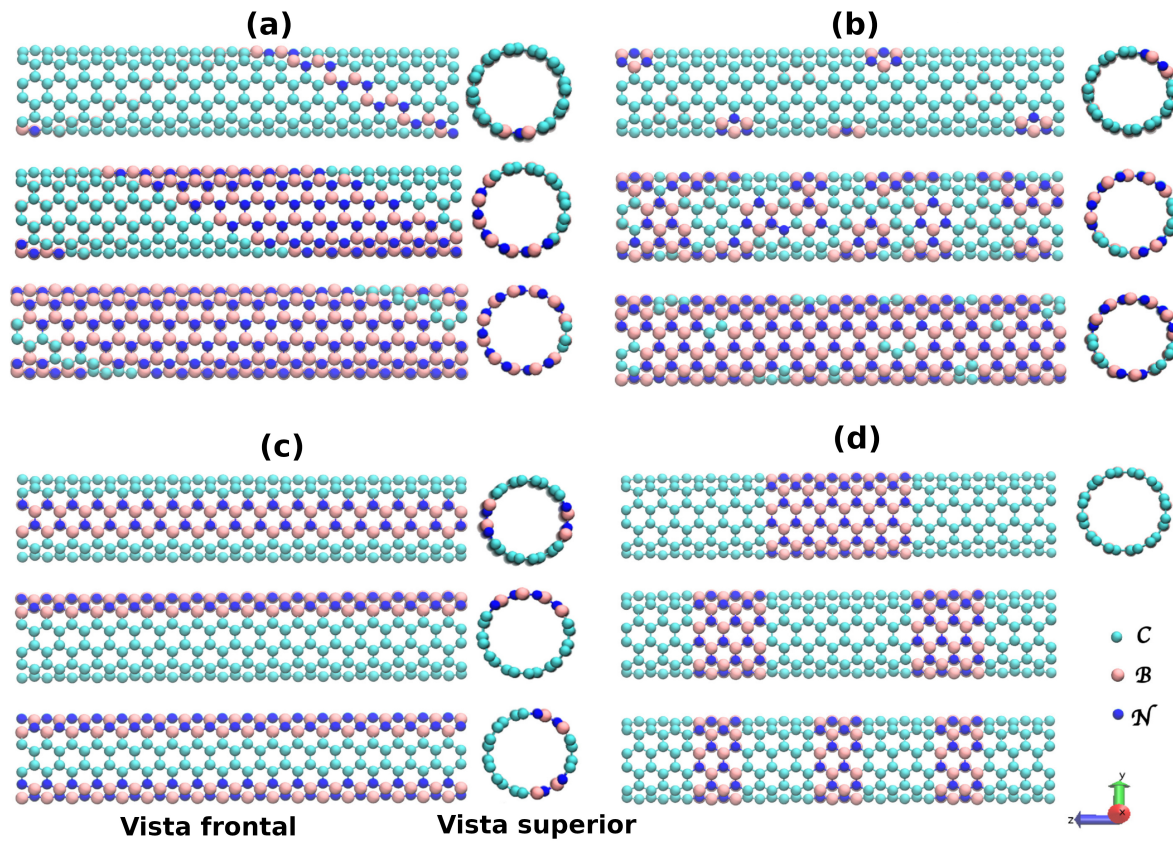


FIGURA 4.1: Visualización atómica de los hetero-nanotubos de BNC *armchair* (6,6): (a) distribución helicoidal y (b) aleatoria para una concentración de 11 %, 50 % y 89 % (de arriba hacia abajo). (c) La distribución horizontal y (d) vertical para una concentración de 33 %, pero para 3 diferentes configuraciones.

misma concentración, todo ello para tener promedios aceptables y fiables de las cantidades de transporte.

Además, la estructura de los nanotubos puros (CNT y BNNT) y hetero-nanotubos de BNC se describen dentro de una celda unitaria de 432 átomos (supercelda). La optimización de todas las estructuras de los hetero-nanotubos fue realizado mediante el método del gradiente conjugado, la interacción atómica utilizando el método DFTB, con una malla óptima del espacio recíproco (*k-point*) de $1 \times 1 \times 8$, y como criterio de convergencia una tolerancia de fuerzas interatómicas de 1×10^{-6} Hartree por radio de Bohr. Luego de la optimización estructural de los hetero-nanotubos, se ha calculado los valores promedio de las longitudes de enlace para las regiones del B-C y N-C para diferentes concentraciones, estos valores se muestran en el cuadro 4.1. Además, las longitudes de enlace de los sistemas puros CNT y BNNT son $d_{CC} = 0,1431nm$ y $d_{BN} = 0,1487nm$, y cuyas constantes de red toman los valores de $4,458nm$ y $4,628nm$, respectivamente.

Por otra parte, para configurar el esquema del transporte electrónico y fonónico en los hetero-nanotubos de BNC *armchair* (6,6), primero se diseña un modelo por partes dividiendo el sistema en tres regiones (tripartito), es decir, el contacto de la izquierda posee 2 superceldas, el contacto de la derecha también posee 2 superceldas y por último una región

CUADRO 4.1: Valores de las longitudes de enlace, d , en los hetero-nanotubos para las cuatro distribuciones de dopaje y diferentes concentraciones.

d (nm)	concent.	helicoidal	aleatorio	horizontal	vertical	otros trabajos
d_{B-C}	33 %	0.1485	0.1477	0.1488	0.1486	$d_{B-C}=0.155$ [325]
d_{N-C}	33 %	0.1350	0.1349	0.1344	0.1352	$d_{B-C}=0.152$ [329]
d_{B-C}	50 %	0.1485	0.1480	0.1488	0.1486	$d_{B-C}=0.154$ [24]
d_{N-C}	50 %	0.1351	0.1350	0.1344	0.1352	$d_{N-C}=0.138$ [325]
d_{B-C}	66 %	0.1486	0.1484	0.1487	0.1486	$d_{N-C}=0.139$ [329]
d_{N-C}	66 %	0.1351	0.1350	0.1344	0.1352	$d_{N-C}=0.138$ [24]

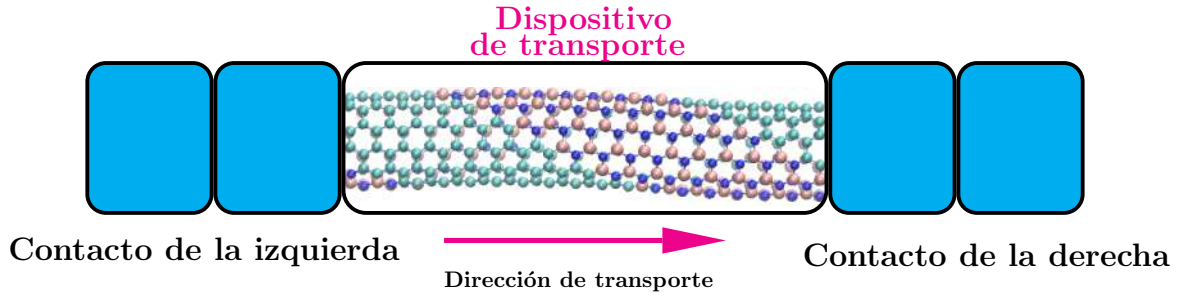


FIGURA 4.2: Configuración tripartita para el cálculo del transporte electrónico y fonónico de los hetero-nanotubos vía la técnica NEGF, donde la dirección del transporte está a lo largo del eje Z.

del dispositivo de transporte que posee 1 supercelda. Además, para los contactos y la región central de transporte se ha usado la misma estructura (distribución y concentración de dopaje), donde se consideró el dispositivo central finito y los dos contactos semi-infinitos (véase la figura 4.2). Todos los cálculos se realizaron utilizando condiciones de frontera periódicas en la dirección Z (longitud del hetero-nanotubo), es decir, paralelo a la dirección de transporte.

4.2. Efectos del dopaje en el transporte cuántico de fonones

En esta sección se analiza y discute los resultados y mecanismos del transporte que afectan el coeficiente de transmisión fonónica, la conductancia térmica de fonones, y la DOS local de fonones en los hetero-nanotubos de BNC *armchair* (6, 6) bajo la influencia de la concentración de dopaje, así como también los factores extrínsecos que limitan el rendimiento, como la distribución de dopaje y los contactos térmicos.

A continuación describiremos la metodología para el cálculo de las propiedades de transporte de fonones. Inicialmente para el transporte balístico, tanto de fonones como de electrones, se ha ignorado los efectos de dispersión inelástica, como la interacción electrón-fonón, fonón-fonón, y la influencia de un campo externo. El cálculo del transporte se encuentra dentro de la aproximación de Landauer [330], y es expresada en términos de los coeficientes de transmisión electrónica, $\Xi_{el}(E)$, y fonónica, $\Xi_{ph}(\omega)$, donde estos coeficientes pueden ser determinados de forma similar y a partir de la técnica NEGF (revítese la ecuación (3.49)). No obstante, la información de las propiedades tanto eléctricas como térmicas del sistema están contenidas en dichos coeficientes de transmisión respectivos, el cual describe la habilidad de los electrones o fonones de atravesar la región central del sistema, y para el caso del transporte térmico se tiene la expresión siguiente:

$$\Xi_{ph}[\omega] = \text{Trace}(G^r \Gamma_I G^a \Gamma_D), \quad (4.1)$$

donde, la función de Green retardada se obtiene de la matriz dinámica K , $G^r[\omega] = (\omega^2 I - K - \Sigma_I^r - \Sigma_D^r)^{-1}$, así como las dos auto-energías propias, $\Sigma_{I,D}$, con los términos *broadening*, $\Gamma_{I,D} = i[\Sigma_{I,D}^r - \Sigma_{I,D}^a]$, que describen la capacidad de los fonones para ingresar y salir de los contactos térmicos izquierdo (I) y derecho (D) a una frecuencia determinada. Además, la matriz dinámica y las constantes de fuerza interatómica se obtienen utilizando el método DFTB con solo la contribución armónica, la cual está basada en la parametrización de la densidad funcional de un hamiltoniano *tight-binding* general. Asimismo, la contribución de los fonones a la conductancia térmica, $\mathcal{K}_{ph}(T)$, vista en el anterior capítulo (ecuación (3.47)) se puede expresar mediante la transmisión de fonones de la siguiente manera

$$\mathcal{K}_{ph}(T) = \frac{k_B}{2\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \Xi_{ph}(\omega) d\omega, \quad (4.2)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck y ω la frecuencia de los fonones. Esta expresión se obtiene mediante una expansión lineal alrededor de una diferencia de temperatura infinitesimal $\Delta T \rightarrow 0$ de la cantidad $[f_{BE}(T + \Delta T) - f_{BE}(T)]$, donde T se define como la temperatura promedio y f_{BE} es la distribución de Bose-Einstein. Para esto, se ha considerado un dispositivo de transporte conectado a contactos térmicos caliente y frío cuyas temperaturas son de $T_I = T + (\Delta T/2)$ y $T_D = T - (\Delta T/2)$, respectivamente [133]. Adicionalmente, la DOS locales de fonones sobre cada átomo del dispositivo central se puede calcular como [259]:

$$\eta_{ph}(\omega) = \frac{i(G^r - G^a)\omega}{\pi L}. \quad (4.3)$$

4.2.1. Coeficiente de transmisión fonónica

Los resultados de la transmisión fonónica para cuatro distribuciones diferentes se muestran en la figura 4.3. En primer lugar, se observa que los cuatro modelos muestran diferentes grados de reducción en la transmisión fonónica debido al efecto del dopaje de BN en el CNT, y a su vez la forma de distribuir el dopaje causa, en el transporte, dispersión de fonones que altera la transmisión fonónica gradualmente. En general, la transmisión fonónica para frecuencias bajas ($< 300 \text{ cm}^{-1}$ o $< 9 \text{ THz}$) varía débilmente con la concentración de dopaje, y es independiente de la distribución del dopaje. Este comportamiento es una característica del régimen de transporte balístico, observado en otros nanotubos [127, 130], por lo que los fonones de baja frecuencia tienen longitudes de onda largas que no son alteradas por las regiones del dopaje (dispersores) y pueden transportarse en todo el sistema [331, 128].

Sin embargo, existen importantes diferencias respecto a cada distribución del espectro de transmisión. Por ejemplo, para la distribución helicoidal (véase la figura 4.3 (a)), la transmisión fonónica disminuye considerablemente con respecto al CNT puro para las tres concentraciones de dopaje (33 %, 50 % y 66 %). Además, los hetero-nanotubos independiente de la concentración muestran una transmisión similar entre las frecuencias desde 200 cm^{-1} hasta 1400 cm^{-1} . También es preciso destacar, que para frecuencias altas ($> 1400 \text{ cm}^{-1}$, solo en el espectro del carbono), la transmisión se reduce gradualmente debido a que hay una supresión dramática de los modos vibracionales que corresponden a modos locales de solo átomos de carbono. Esta supresión se vuelve cada vez más relevante a medida que se aumenta la concentración de dopaje. Este comportamiento a altas frecuencias puede compararse relativamente con la distribución horizontal (véase la figura 4.3 (c)). En los casos extremos correspondientes al CNT (0 %) y BNNT (100 %), las transmisiones exhiben una

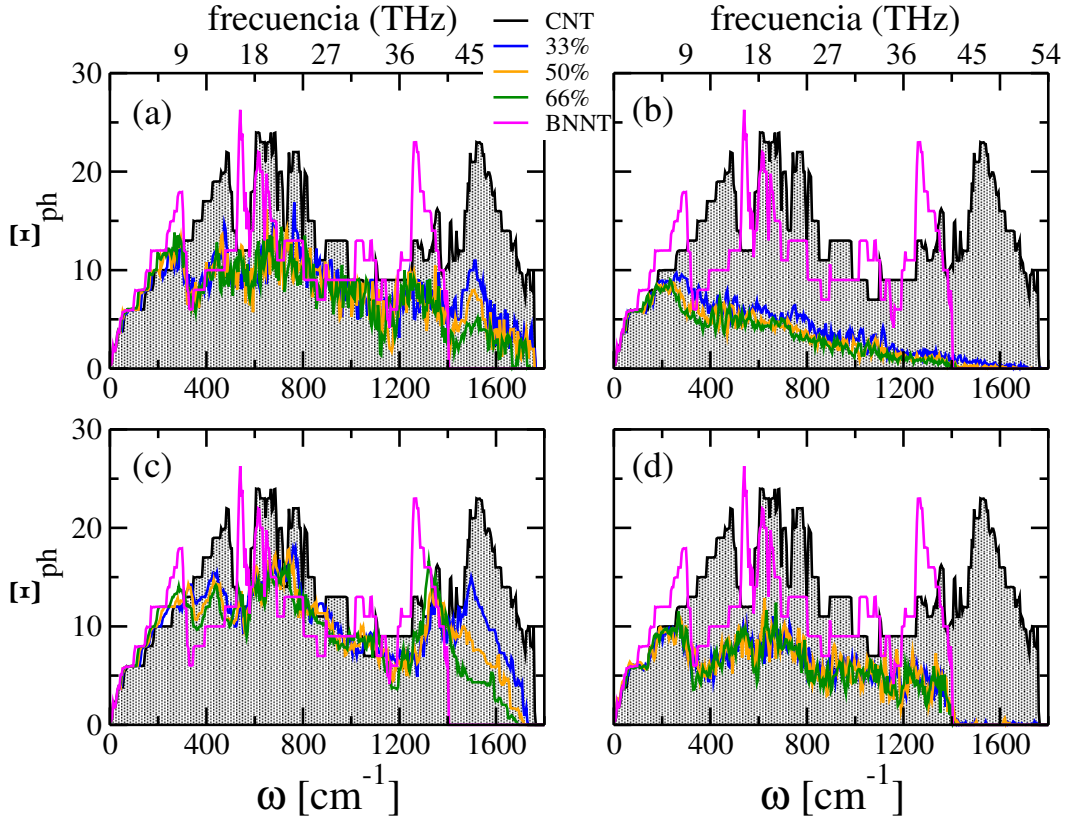


FIGURA 4.3: Coeficiente de transmisión fonónica versus frecuencia para una distribución (a) helicoidal, (b) aleatoria, (c) horizontal, y (d) vertical. Las líneas sólidas de color azul, naranja, y verde corresponden a los hetero-nanotubos dopados con 33, 50 y 66 %, respectivamente (véase las estructuras en la figura 4.1). En cada panel, Ξ_{ph} para el CNT y BNNT (6, 6) puro están dadas por las líneas de color negro y magenta, respectivamente.

función escalonada (sin dispersores) y coinciden con el número de modos de fonones disponibles a una frecuencia determinada [128, 127, 132].

La figura 4.3 (b) muestra cómo la transmisión fonónica, promediada sobre cinco configuraciones, depende fuertemente sobre la forma de distribuir aleatoriamente el dopaje para cualquier concentración. Además, se puede observar que la transmisión se reduce considerablemente en el intervalo de frecuencias de $[200:1600] \text{ cm}^{-1}$. Este comportamiento es debido a que en dicho intervalo de frecuencias varios sitios aleatorios de dispersión en forma de anillos de BN comienzan a influenciar el transporte y a partir de 200 cm^{-1} , de manera abrupta, se produce un cruce notorio de regímenes de transporte [127]. Por lo tanto, a una frecuencia más alta ($>1400 \text{ cm}^{-1}$) la transmisión prácticamente desaparece para cualquier tipo de concentración. Esta reducción en la transmisión fonónica también se observó en CNT y BNNT con defectos y desorden de isótopos [127, 128, 130].

La distribución horizontal muestra que la transmisión fonónica, promediada sobre tres configuraciones, se ve afectada en menor grado que en los casos aleatorio y vertical (véase la figura 4.3 (c)). Esta tendencia en la transmisión se debe a que las características de los hetero-nanotubos son similares a las de CNT y BNNT puros, como por ejemplo sus constantes de fuerza [331]. Además, conforme la concentración aumenta desde 33 % hasta 66 % (e incluso hasta 89 %), la transmisión fonónica presenta picos similares al BNNT puro, esto se

observa a altas concentraciones y en todo el rango de frecuencias. Por lo tanto, esta distribución horizontal afecta ligeramente la transmisión fonónica mostrando un comportamiento de un conductor térmico, esto debido también a que existe un adecuado acople del hetero-nanotubo con sus contactos térmicos favoreciendo el transporte de fonones a través de una conexión híbrida C-BN [332]. Finalmente, la transmisión fonónica para la distribución vertical, promediada sobre tres configuraciones, muestra que a altas frecuencias ($>1400 \text{ cm}^{-1}$) se suprime totalmente, esto ocurre para cualquier concentración (véase la figura 4.3 (d)). Mientras que en el resto de frecuencias ($<1400 \text{ cm}^{-1}$), las transmisiones son muy similares para cualquier concentración debido a que los segmentos verticales (tipo BNNT) funcionan como barreras para el transporte de fonones. Por lo tanto, para una de las tres configuraciones del modelo observado en la figura 4.1 (d), se obtiene una fuerte dispersión de fonones, como es observado en el transporte electrónico de nanotubos CNT/BNNT/CNT [12].

En consecuencia, es gran importancia controlar el orden de distribución del dopaje que se observa en los coeficientes de transmisión fonónica. Concluyendo que para las distribuciones helicoidal y horizontal que poseen un patrón estructuralmente más ordenado, el transporte es más favorable conduciendo solo a una reducción drástica de la transmisión a frecuencias altas ($>1400 \text{ cm}^{-1}$) del espectro debido a la ausencia de vibraciones de baja longitud de onda, correspondientes a los átomos de carbono en los hetero-nanotubos de BNC.

4.2.2. Conductancia térmica de fonones

Antes de la discusión es preciso comentar que la similitud entre la transmisión fonónica y la conductancia térmica de fonones a temperaturas bajas ($T \rightarrow 0$) es una consecuencia de la propia transmisión fonónica a frecuencias bajas [127]. Por consiguiente, conforme se incrementa la temperatura, la conductancia térmica aumenta rápidamente alterando el comportamiento general de todos los hetero-nanotubos a temperaturas bajas, lo que indica que los fonones de frecuencias altas comienzan a contribuir al transporte térmico (véase la figura 4.4). Es decir, la tendencia creciente de la conductancia térmica con la temperatura, es el resultado de una mayor probabilidad de ocupación de fonones de alta frecuencia [132], independientemente del orden de distribución del dopaje.

Sin embargo, para la distribución helicoidal, el perfil global de la conductancia para los hetero-nanotubos de distinta concentración de dopaje disminuye significativamente con respecto a la conductancia del CNT y se reduce moderadamente respecto al BNNT (véase la figura 4.4 (a)). El valor máximo de la conductancia que presentan los hetero-nanotubos con una distribución helicoidal es de alrededor de 4 y $4.5nW/K$ a $800K$. Esto ocurre debido a que cada modo vibracional, correspondiente a C, B, y N, posee una frecuencia máxima diferente que contribuye a la conductancia, por lo que, todos los modos colectivos no logran saturar la conductancia a temperaturas altas (caso similar para una distribución horizontal). En la figura 4.4 (b), la conductancia térmica, promediada sobre cinco configuraciones, se reduce de forma drástica independiente de la concentración de dopaje. Además, estos hetero-nanotubos con distribución aleatoria presentan un valor máximo de alrededor de $2nW/K$ a $800K$, donde observamos que la conductancia ligeramente se satura en dicho valor máximo. En otras palabras, la influencia de la distribución aleatoria en la conductancia reducida es más significativa que otra distribución debido a que los fonones incidentes están dispersados fuertemente por el anillo de BN ubicado de manera aleatoria en el CNT, es decir, existe una dispersión considerable entre el dispositivo central y los contactos térmicos.

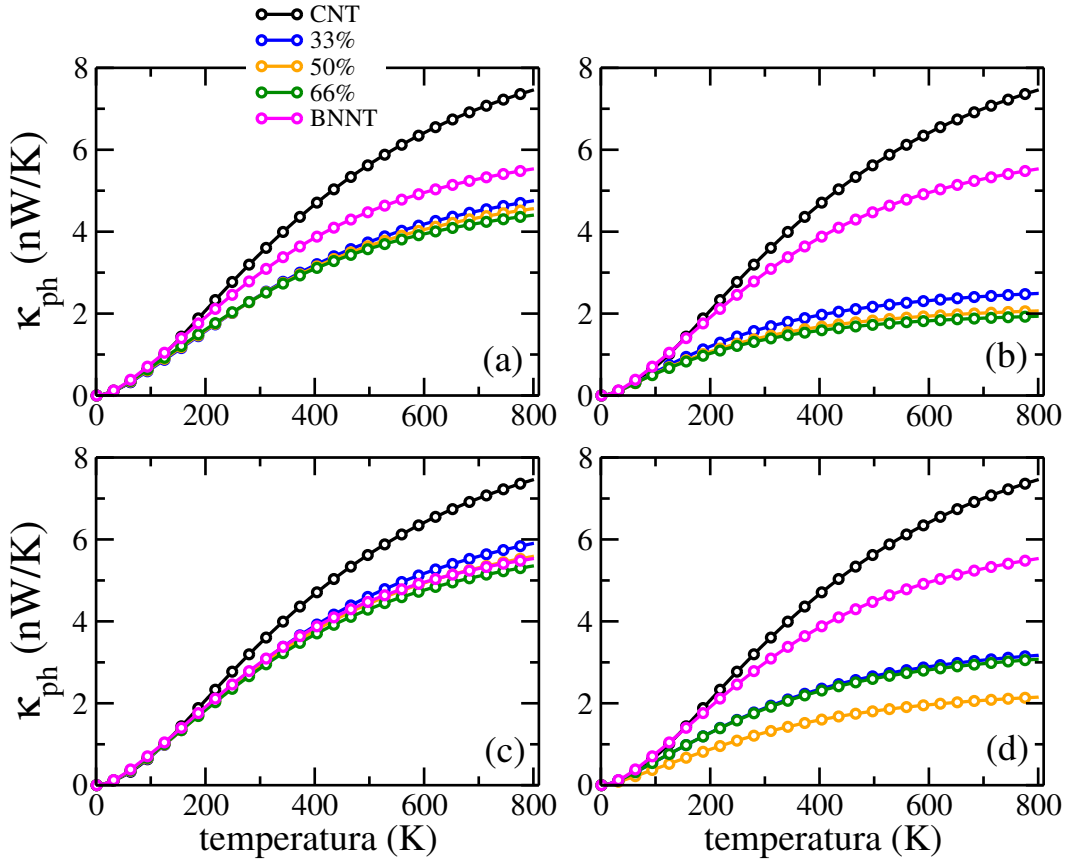


FIGURA 4.4: Conductancia térmica de fonones respecto a la temperatura para un orden de distribución (a) helicoidal, (b) aleatorio, (c) horizontal, y (d) vertical con una concentración de dopaje de 33 %, 50 %, y 66 %. En cada panel, se muestra la conductancia térmica para CNT y BNNT, respectivamente.

Vale la pena comentar algo conocido, la dispersión fonón-fonón no es significativa en CNTs por debajo de $300K$ [129], y la dispersión anarmónica no afecta la medición del transporte de fonones en CNTs de diferentes longitudes [333, 334], debido a que la anarmonicidad se hace visible incluso casi a $1000K$ [331]. Por lo tanto, el mecanismo de dispersión dominante en el transporte sería elástico para los hetero-nanotubos de BNC, mientras que el valor de la conductancia térmica está dominado mayormente por contribuciones cuasi-balísticas, donde la trayectoria libre media del fonón (MFP, del inglés *Mean Free Path*) comienza a reducirse de acuerdo con el aumento de la temperatura y la frecuencia [262, 127, 130].

En contraste a la distribución aleatoria, los modos vibracionales en la distribución horizontal ocupan un rango de frecuencias altas, lo que conlleva a conductancias térmicas altas muy cercanas a las del BNNT (véase la figura 4.4 (c)). Estos hetero-nanotubos de BNC presentan un valor máximo de conductancia entre 5 y $6nW/K$ a $800K$, este valor es el máximo posible en comparación con las demás distribuciones. Este tipo de orden horizontal permite que haya fonones de distintas frecuencias coexistiendo a temperaturas altas que contribuyen a la conductancia térmica sin llegar a saturar. Además, las conexiones híbridas de C-B-N entre el hetero-nanotubo y los contactos son idénticas, lo que permite una gran dinámica de modos vibracionales. Estos hetero-nanotubos de BNC con un arreglo horizontal podría ser

explotados para aplicaciones de manipulación térmica y conductores térmicos. Por otra parte, las conductancias térmicas de fonones para la distribución vertical se muestran en la figura 4.4 (d). Además, las conductancias térmicas, promediadas sobre tres configuraciones, para las concentraciones de dopaje de 33 %, 50 % y 66 % se encuentran significativamente reducidas comparadas con la conductancia del CNT y BNNT, respectivamente. Es de esperar que en la distribución vertical se presenta una conductancia reducida debido a que existen modos vibracionales suprimidos y localizados, esto como consecuencia del tipo de conexión que hay entre pequeños segmentos de CNT y BNNT (como se observa en la figura 4.1 (d)). Por lo tanto, las conductancias son una respuesta estadística de las tres configuraciones promediadas, similar a la transmisión de fonones para la misma distribución vertical.

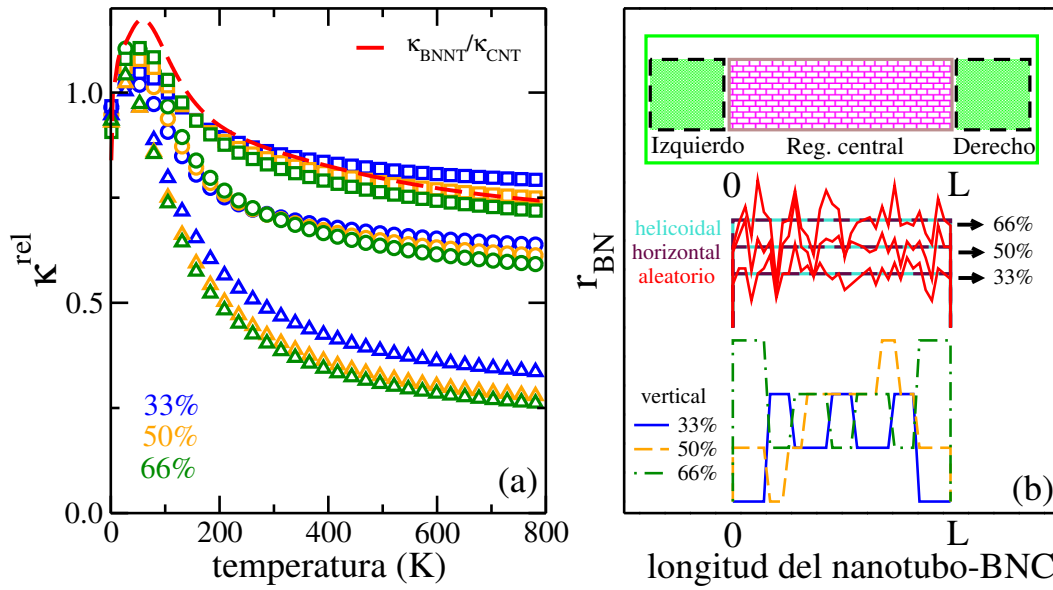


FIGURA 4.5: (a) Dependencia de la razón $\kappa_{ph}^{BNC}/\kappa_{ph}^{CNT}$ con la temperatura de los hetero-nanotubos de BNC, para una distribución horizontal (\square), helicoidal (\circ), y aleatoria (\triangle). (b) La razón de número de átomos B-N, r_{BN} (%), a lo largo de la longitud del hetero-nanotubo de BNC para las cuatro distribuciones.

Por otro lado, en la figura 4.5 (a) se muestra las conductancias térmicas de fonones relativas de los hetero-nanotubos *armchair* (6, 6), definida como $\kappa^{rel} = \kappa_{ph}^{BNC}/\kappa_{ph}^{CNT}$, para los tres ordenes de distribución importantes. Las curvas κ^{rel} disminuyen de forma inmediata a medida que se incrementa la temperatura a partir de 100 K, luego esa disminución se mantiene suavemente hasta los 800K, esto ocurre independientemente de la concentración de dopaje debido a que el tipo de distribución del dopaje permite un transporte de fonones similar para cualquier concentración, comportamientos similares se observó en CNTs con vacancias [129]. Además, se puede describir un caso particular donde la conductancia del hetero-nanotubo es mayor o igual a la del CNT, $\kappa^{rel} \gtrsim 1$, pero eso se observa ligeramente a temperaturas bajas. Asimismo, este comportamiento a temperaturas bajas no fue observado en las conductancias de los hetero-nanotubos de BNC de la figura 4.4. También es pertinente observar que las curvas κ^{rel} (de la distribución horizontal) y $\kappa_{BNNT}/\kappa_{CNT}$ son superiores al resto de valores de las distribuciones helicoidal y aleatoria, respectivamente.

Sin embargo, para analizar de otra manera la respuesta estadística de la cantidad de dopaje, es decir, el número de B-N a lo largo del hetero-nanotubo de BNC, usaremos el parámetro $r_{BN} = n_{BN}/n_{total}$, donde describe la proporción promedio de átomos de B-N en

todo el área transversal del hetero-nanotubo o dispositivo central para el transporte de fonones (véase la figura 4.5 (b)). Para el orden de distribuciones helicoidal y horizontal, se observa un valor constante de r_{BN} para cada concentración (33 %, 50 %, y 66 %), por lo que se interpreta que estas distribuciones favorecen el transporte con contribuciones de modos vibracionales diferentes de C-B-N que se propagan a lo largo de esos patrones de distribución, estas tendencias son observadas en los valores de Ξ_{ph} y \mathcal{K}_{ph} .

Por otra parte, se tiene la distribución aleatoria que muestra un orden muy oscilante de r_{BN} independiente de la concentración, ese patrón aleatorio de dispersores representados por anillos de BN en el hetero-nanotubo suprime algunos modos vibracionales, reduciendo el transporte de fonones observados en los valores de Ξ_{ph} y \mathcal{K}_{ph} . En contraste, se tiene la distribución vertical, donde el valor de r_{BN} varía bruscamente tipo una función de paso debido a las configuraciones pre-establecidas para todas las concentraciones de 33 %, 50 % y 66 % (véase la parte inferior de la figura 4.5 (b)), esas configuraciones verticales son constituidas por pequeños segmentos de CNT y BNNT que forman el hetero-nanotubo de distribución vertical. Por lo tanto, el efecto que genera el promedio de estas configuraciones no es adecuado para un análisis comparativo con el resto de distribuciones, por lo que, desde adelante solo se discute la influencia de las distribuciones helicoidal, horizontal y aleatoria y sus respectivas concentraciones sobre las propiedades del transporte termoeléctrico.

4.2.3. DOS local de fonones

Ahora se analiza la DOS local de los fonones para varios hetero-nanotubos de BNC, esperando que el dopaje de átomos de B-N presenten varios modos vibracionales adicionales al C en comparación con los CNT y BNNT puros. En las figuras 4.6 (a) y (b) se muestran la DOS local para concentraciones de 11 % y 89 %, ambos con un solo patrón de distribución helicoidal. En general se observa que conforme se incrementa el porcentaje de concentración en el sistema, los picos del espectro vibracional pasa de una contribución de CNT a una contribución de BNNT, también es interesante observar que solo para la distribución helicoidal (véase nuevamente la figura 4.1(a)), el espectro vibracional corresponde a los diferentes modos que conforme la concentración va de 0 % al 100 %. Sin embargo, uno de esos picos del espectro ligeramente coincide con el modo RBM (del inglés, *Radial Breathing Mode*), observado tanto en CNT como en BNNT [335, 336], este modo es reportado como un modo activo Raman para el cual la frecuencia ha sido determinada para nanoestructuras de carbono [337, 338].

La frecuencia de RBM viene dada por $\omega_{RBM} = A/D$, donde las constantes determinadas son: $A_C = 223,5nm[cm^{-1}]$ [339, 337] y $A_{BN} = 201nm[cm^{-1}]$ [336] para CNT y BNNT, respectivamente. Los D 's para el CNT y BNNT son los diámetros de los tubos ($D = \frac{\sqrt{3}}{\pi}a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$), cuyos valores son $D_{CNT} = 0,814nm$ y $D_{BNNT} = 0,831nm$, respectivamente. Por lo tanto, los valores del modo RBM son: $\omega_{RBM}=274$ y $242[cm^{-1}]$ para CNT y BNNT, respectivamente (como se puede ver en las figuras 4.6 (a) y (b)). Además, en este intervalo de frecuencias del RBM [242:274] cm^{-1} , se observa un pico del hetero-nanotubo de BNC tanto para 11 % y 89 % de concentración de dopaje, el cual podría corresponder a su frecuencia propia del modo RBM del hetero-nanotubo. La presencia de esta frecuencia es debido a que el patrón en forma de espiral permite este modo de vibración RBM independiente de la concentración, ya que en particular las propiedades de transporte para la distribución helicoidal no son promediadas como las anteriores con diferentes configuraciones. Este tipo de resultado fue reportado en trabajos recientes para CNTs [337, 338]. Por último, los recuadros internos de las figuras 4.6 (a) y (b), muestra la DOS proyectada para cada elemento correspondiente a una concentración de dopaje de 11 % y 89 %, respectivamente. Para un

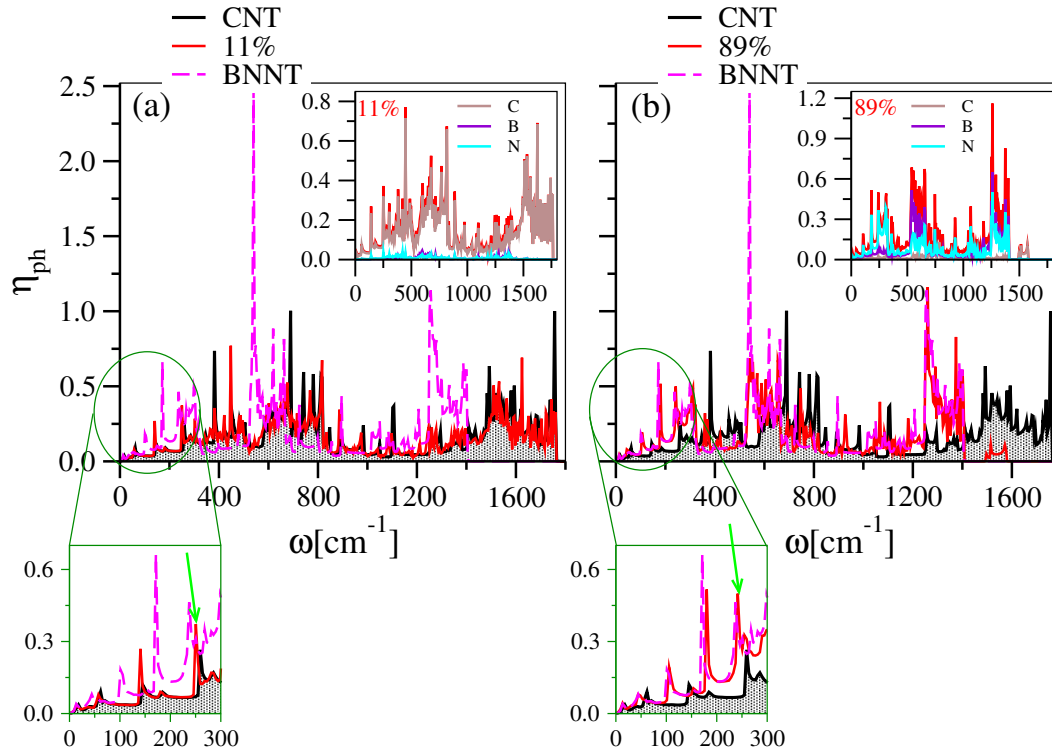


FIGURA 4.6: DOS local de fonones versus frecuencia para CNT, BNNT, y hetero-nanotubos con una distribución helicoidal y una concentración de dopaje de (a) 11 %, y (b) 89 %. Los recuadros interiores muestran las DOS de fonones proyectadas sobre las contribuciones de C, B y N.

11 % de dopaje la η_{ph} muestra la contribución mayoritaria de los modos vibracionales del C, por el contrario, para un 89 % de dopaje la η_{ph} muestra una contribución mayoritaria de los modos del B-N.

Para las distribuciones aleatoria y horizontal, la DOS local promediada de fonones presenta un perfil único a frecuencias bajas $<200 \text{ cm}^{-1}$ independiente de la concentración de dopaje (véanse las figuras 4.7 (a) y (b)). Es sabido que estos modos vibracionales de frecuencias bajas se atribuyen a un comportamiento cuasi-balístico en el transporte térmico [129, 336]. Por lo tanto, los modos de frecuencias bajas, para ambas distribuciones, exhiben una sensibilidad menor a los cambios químicos del dopaje, en comparación con los modos de frecuencias altas ($>1400 \text{ cm}^{-1}$) donde si hay cambios considerables que dependen de la concentración del dopaje, esto debido principalmente a la reducción de los modos vibracionales del carbono.

Para la distribución horizontal (véase la figura 4.7 (b)), la DOS promedio de fonones exhibe picos resonantes agudos que indican diferentes estados localizados de vibración a diferentes frecuencias, similar al orden helicoidal pero distinto al orden aleatorio. En el recuadro interno de la figura 4.7 (b) se muestra la DOS proyectada para cada elemento correspondiente a una concentración de 50 %, donde se observa que existe contribuciones similares al espectro vibracional de los elementos de C y B-N. A diferencia de una contribución mayoritaria del C para una concentración de 33 % en la distribución aleatoria (véase el recuadro interior de la figura 4.7 (a)).

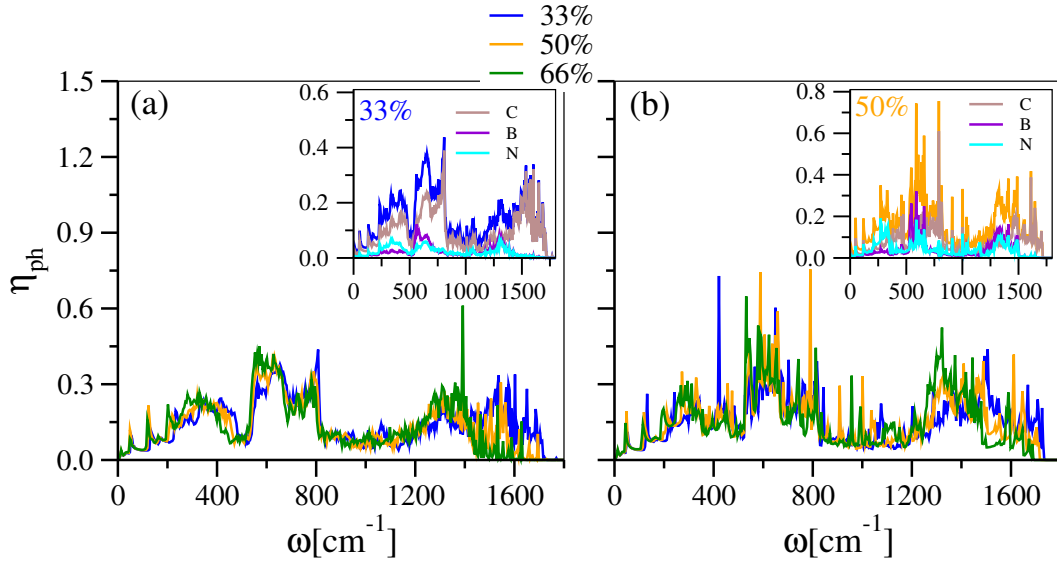


FIGURA 4.7: DOS local promedio de fonones respecto a la frecuencia para hetero-nanotubos con una distribución (a) aleatoria y (b) horizontal. Los recuadros interiores muestran las DOS promedio de fonones proyectadas sobre las contribuciones de C, B y N.

4.3. Efectos del dopaje en el transporte cuántico de electrones

En esta sección se muestran y discuten los resultados de la influencia del dopaje sobre el transporte de electrones, así como la modulación del *bandgap* en los hetero-nanotubos de BNC *armchair* (6, 6), variando el patrón de distribución (considerando solo tipo helicoidal, horizontal, y aleatorio) y la concentración del dopaje.

A continuación se describe la metodología para el cálculo de las propiedades de transporte de electrones, donde se utiliza también la ecuación (4.1) para el caso de electrones, $\Xi_{ele} = \text{Trace}(G^r \Gamma_I G^a \Gamma_D)$, donde la función de Green retardada está relacionada con el Hamiltoniano H , $G^r = (EI - H - \Sigma_I^r - \Sigma_D^r)^{-1}$. Las expresiones de los coeficientes de transporte están en un régimen de respuesta lineal, es decir, que dichas expresiones provenientes de las expansiones en serie de la corriente eléctrica (\mathcal{I}) son para un voltaje *bias* pequeño (ΔV). Estas expresiones son: la conductancia eléctrica, \mathcal{G}_{el} , y la contribución de los electrones a la conductancia térmica, todas ellas están definidas como sigue

$$\mathcal{G}_{el} = e^2 L_0, \quad (4.4)$$

$$\mathcal{K}_{el} = \frac{1}{T} \left[L_2 - \frac{L_1^2}{L_0} \right], \quad (4.5)$$

donde las funciones L_m son dadas en términos de los momentos del coeficiente de transmisión electrónico, de la siguiente manera

$$L_{el} = \frac{2}{h} \int (E - \mu)^m \left[-\frac{\partial f_{FD}(E, \mu, T)}{\partial E} \right] \Xi_{el}(E) dE, \quad (4.6)$$

siendo $f_{FD}(E, \mu, T)$ la función de distribución de Fermi-Dirac, y μ el potencial químico. Por otro lado, la capacidad de que un material termoeléctrico pueda convertir calor en

electricidad, o pueda conducir electricidad de forma óptima y calor pobremente, se mide mediante una cantidad adimensional denominada **figura de merito**, ZT , y es definida como

$$ZT = \frac{\mathcal{G}S^2T}{\mathcal{K}_{ph} + \mathcal{K}_{el}}, \quad (4.7)$$

$$S = \frac{1}{qT} \frac{L_1}{L_0}, \quad (4.8)$$

donde S es el coeficiente Seebeck (denominado también potencial termoeléctrico o termopotencia), T es la temperatura absoluta, y q es la carga eléctrica de los portadores (positivo para huecos y negativo para electrones). El factor $\mathcal{G}S^2$ es usualmente definido como el factor de potencia, PF (del inglés *Power factor*). Asimismo, cuanto más grande es ZT , mejor es el rendimiento de un material termoeléctrico, por lo tanto, un buen material candidato debería tener simultáneamente un alto PF y una baja conductancia térmica. En otras palabras, uno desearía idealmente conseguir un cristal de electrones y un vidrio de fonones, en ese sentido, para que los materiales termoeléctricos sean competitivos como los refrigeradores y generadores convencionales es imperativo generar un aumento de la ZT .

4.3.1. Coeficiente de transmisión electrónica y *Bandgap*

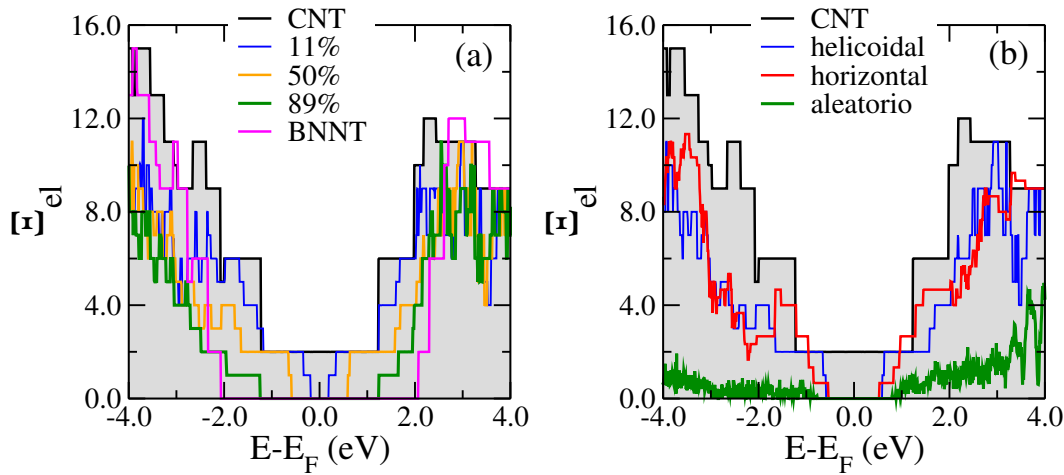


FIGURA 4.8: Coeficientes de transmisión electrónica versus energía para: (a) una distribución helicoidal con diferentes concentraciones, y (b) diversos patrones de distribución de dopaje con 50 % de concentración.

En la figura 4.8 (a) se muestra el coeficiente de transmisión electrónico de los heteronanotubos helicoidales de BNC para tres concentraciones distintas, del cual, se observa la influencia de las cintas espirales de BN en la transmisión electrónica comparada con la del (6,6) CNT, el cual presenta un comportamiento metálico en sus propiedades electrónicas como un material puro [7, 12, 119]. Además, las impurezas de sustitución de B-N suprimen principalmente los canales de transporte electrónico alrededor de la energía de Fermi, E_F . Por lo que, el hetero-nanotubo de BNC se vuelve semiconductor con un intervalo *bandgap* electrónico manipulable. Este comportamiento es debido principalmente a la eliminación de los estados electrónicos tipo-*p* de los átomos del C que son dominantes en ese rango de energía, esa eliminación es generada al incorporar estados del B-N desde una concentración de 11 % hasta 89 %.

Además, para una cobertura completa de los sitios del CNT por la concentración del dopaje de BN, se obtuvo la transmisión electrónica del BNNT (6,6), como un caso límite con un intervalo de banda de ~ 4.1 eV (véase la figura 4.8 (a)). Sin embargo, la supresión de los canales de transporte también ocurre cuando se consideran otras distribuciones espaciales de dopaje (véase la figura 4.8 (b)). En consecuencia, la influencia en la magnitud de la transmisión es diferente para cada orden de distribución sea helicoidal, horizontal, o aleatorio, para una concentración fija del 50 %. Por ejemplo, una distribución completamente aleatoria reduce considerablemente la transmisión sobre todas las energías electrónicas, este comportamiento es claramente un resultado de localización de los estados electrónicos de tipo-Anderson. Los hetero-nanotubos de BNC con distribuciones helicoidal y horizontal muestran las transmisiones cualitativamente similares, pero una ligera diferencia para la disposición horizontal que muestra una tendencia a una mayor transmisión dentro de un intervalo de energía de ± 2 eV alrededor de la energía de Fermi. La supresión más débil de la función de transmisión en las cintas helicoidal y horizontal en comparación con el hetero-nanotubo puramente desordenado está relacionada con las correlaciones espaciales de largo alcance resultantes de la simetría de los arreglos atómicos de B-N a lo largo del CNT.

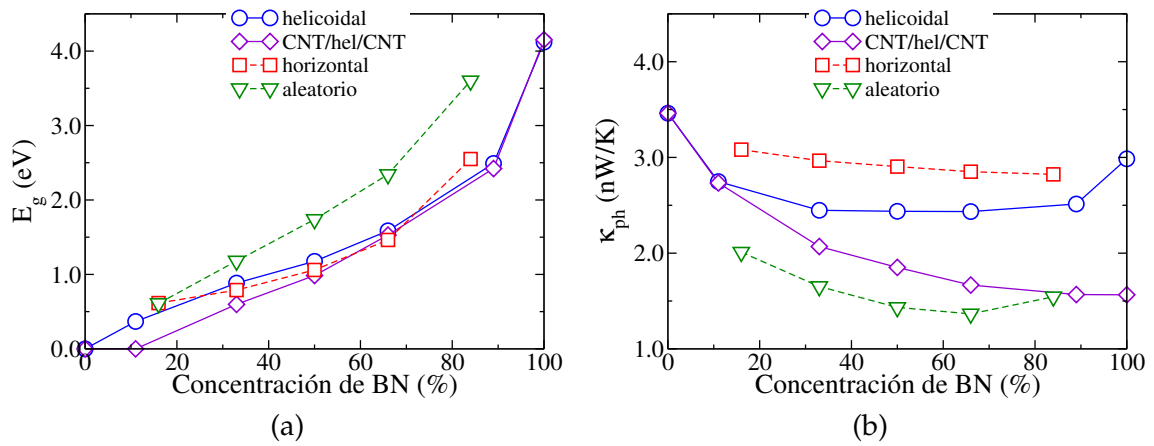


FIGURA 4.9: (a) *Bandgap* electrónico como función de la concentración del dopaje para tres patrones de distribución. (b) Conductancia térmica de fonones a 300 K como función de la concentración para tres patrones de distribución. Para ambas cantidades físicas, se muestra la influencia de los electrodos o contactos térmicos formados por CNTs ($\diamond - \diamond$).

En la figura 4.9 (a), se muestra claramente la influencia de la variación de la concentración del dopaje de BN sobre la energía del *bandgap*, E_g , para las tres distribuciones de desorden espacial: helicoidal, horizontal y aleatoria. Las dos primeras muestran tendencias cuantitativas muy similares en la E_g . Un comportamiento semejante del *bandgap* electrónico en hetero-nanotubos de BNC horizontales ya ha sido reportado [119, 340]. Por otra parte, para los hetero-nanotubos con anillos de BN distribuidos aleatoriamente, los canales de transporte de energía baja se suprimen en gran medida, lo que conlleva a un *bandgap* de mayor valor, que aumenta conforme se incrementa el porcentaje de la concentración de BN. En contraste, en la misma figura 4.9 (a) también se muestra el comportamiento del *bandgap* en el caso de un hetero-nanotubo helicoidal de tamaño finito conectado a electrodos de CNTs (6,6) puros (lado izquierdo y derecho del esquema 4.2), a modo de comparación. Curiosamente, el sistema mantiene el carácter metálico del CNT para concentraciones por debajo del 10 %, y mientras se incrementa la concentración un *gap* se abre y la tendencia cuantitativa es muy similar al caso de la distribución helicoidal completamente.

Una característica comparativa para el *bandgap* es revisar la tendencia de la conductancia térmica de los fonones respecto a los patrones de distribución del dopaje a temperatura ambiente. En la figura 4.9 (b) se observa la variación de la conductancia en función de la concentración de BN. La conductancia del CNT es de 3.46 nW/K , que está cerca del valor experimental estimado por E. Pop y colaboradores [341], cuyo valor es de 2.4 nW/K para CNTs de longitud de $\sim 2.6 \mu\text{m}$ y un diámetro de 1.7 nm . Además, se encuentra que la conductancia de los hetero-nanotubos helicoidales permanece casi constante $\sim 2.4 \text{ nW/K}$ para las concentraciones entre 30 % y 80 %, y posteriormente la conductancia aumenta hasta alcanzar el valor correspondiente al BNNT puro (3 nW/K). Sin embargo, como es esperado del comportamiento de la transmisión fonónica, los hetero-nanotubos de BNC con patrones horizontales muestran una conductancia más alta, mientras que los valores más bajos se obtuvieron para los patrones con distribución aleatoria. La conexión del hetero-nanotubo con distribución helicoidal con los contactos térmicos de CNTs conduce a una supresión continua de la conductancia térmica al aumentar la concentración. Vale la pena remarcar que la contribución dominante a la conductancia térmica se origina principalmente con los modos vibracionales de longitud de onda larga con frecuencias $< 200 \text{ cm}^{-1}$. Por lo tanto, es de esperar también que las propiedades físicas (*bandgap* y conductancia térmica modulables) de los hetero-nanotubos conductores (CNT/hel/CNT con dopaje de 10 %) sean cuantitativamente similar a otros nanotubos con comportamiento metálico.

4.4. Efectos del dopaje en las propiedades termoeléctricas

Con los resultados anteriores se puede creer que los hetero-nanotubos de BNC desempeñen un papel importante como una nueva generación de materiales termoeléctricos para la producción de electricidad a partir del calor residual o como enfriadores Peltier de estado sólido [342]. Sin embargo, la eficiencia de un material termoeléctrico es medida por su ZT , es decir, cuanto más grande es su ZT mejor es el rendimiento termoeléctrico del material. Por lo tanto, materiales candidatos para este fin deberían tener simultáneamente un alto factor de potencia y una baja conductancia térmica. Además, las propiedades del transporte electrónico de los hetero-nanotubos se han investigado ampliamente con un método combinado de DFT y NEGF [343]. No obstante, los estudios experimentales de la influencia del dopaje en las propiedades termoeléctricas de los CNTs se han centrado en los dopantes moleculares [344]. Estudios previos reportaron acerca de la influencia del dopaje de solo nitrógeno o solo boro en CNTs dopados, pero sin una conclusión definitiva de cómo es afectada la ZT .

Por otra parte, con los resultados discutidos y la información analizada sobre las propiedades de transporte térmico y electrónico, ahora se puede abordar la respuesta termoeléctrica de los hetero-nanotubos de BNC *armchair* (6, 6). En esta sección se analiza la distribución de dopaje helicoidal, por simplicidad, ya que no se espera grandes cambios cualitativos para el caso de la distribución horizontal. En la figura 4.10, se muestra el coeficiente de Seebeck, el factor de potencia en función del potencial químico para varias concentraciones de BN. Vale la pena mencionar que μ es positivo para el dopaje tipo-*n* y negativo para el dopaje tipo-*p*. En las figuras 4.10 (a) y (d), el coeficiente Seebeck muestra un comportamiento simétrico con respecto al punto de neutralidad de carga (CNP, del inglés *charge neutrality point*), $\mu = 0,0 \text{ eV}$, y su valor máximo, S_{max} , varía desde $0.06 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ (correspondiente al 0 % del CNT puro) hasta $4 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ (correspondiente al 100 % del BNNT puro) al aumentar la concentración de BN. Los valores de μ (referenciados como μ_{max}) correspondientes a S_{max} se alejan del CNP debido al aumento continuo del intervalo de banda electrónico (véase la figura 4.9 (a)). Además, el coeficiente Seebeck es mayor a temperatura ambiente que a 800 K , es decir, que S disminuye ligeramente conforme se incrementa la temperatura de

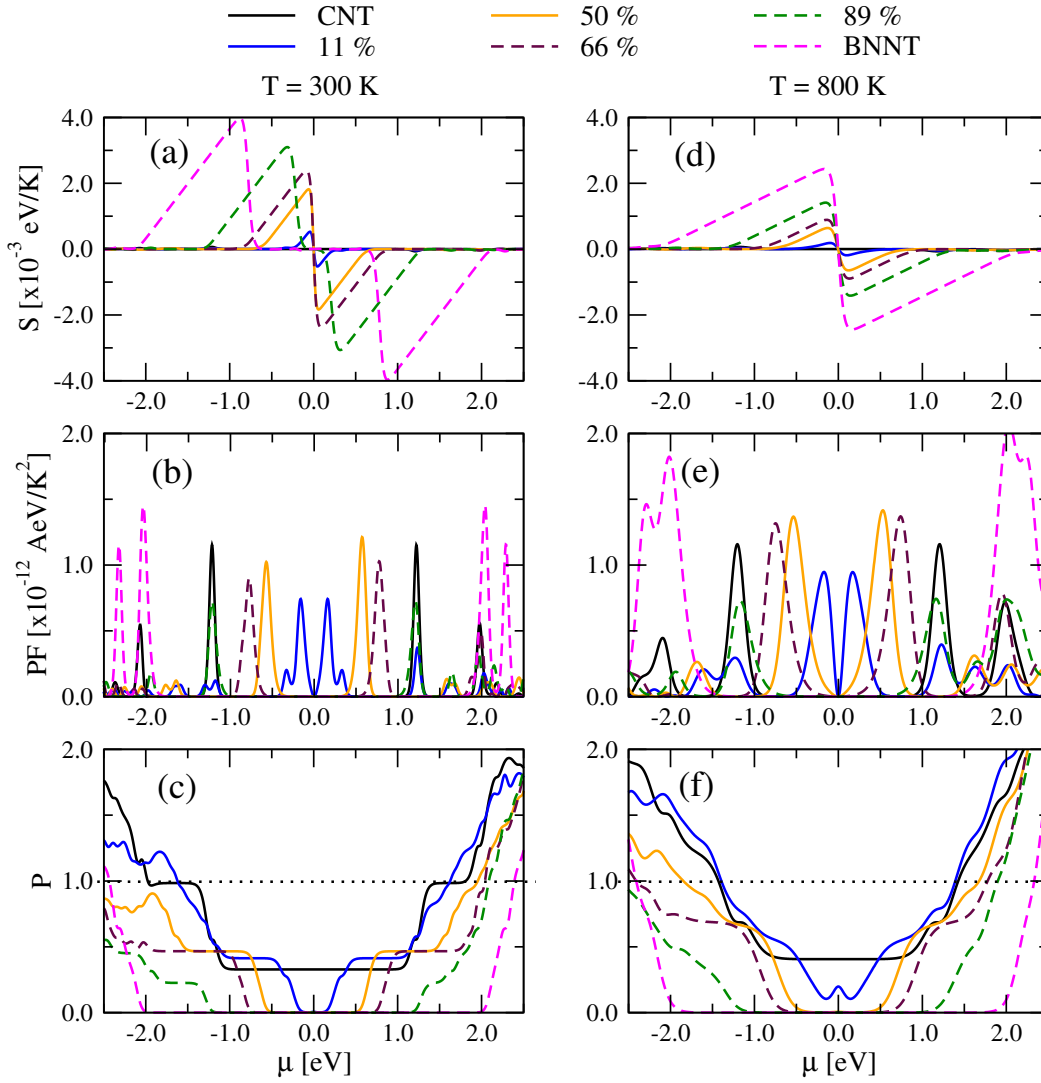


FIGURA 4.10: Variación del coeficiente Seebeck, S , del factor de potencial, PF , y la razón P respecto al potencial químico de hetero-nanotubos de BNC con distribución de dopaje helicoidal para temperaturas de 300 K (a,b,c) y 800 K (d,e,f), respectivamente.

300 K a 800 K, este comportamiento se observó también en nanoestructuras policristalinas de carbono como CNTs y GNRs [345].

Por otra parte, cuando se analiza el factor de potencia ($PF = S^2 \mathcal{G}$) se observa que, a diferencia de $S_{max}(T)$, los anchos de los picos de PF_{max} solo aumenta en función de la temperatura (véanse las figuras 4.10 (b) y (e)). Además, se observa un comportamiento no monótono de PF con respecto a la concentración de dopaje. Por ejemplo, PF_{max} disminuye para una concentración del 11 %, y luego aumenta hasta alcanzar un valor máximo en 50 % de concentración. Este efecto está relacionado con el hecho de que la reducción de la conductancia de electrones es mayor en comparación con el incremento en el coeficiente Seebeck al aumentar la concentración de BN en los hetero-nanotubos helicoidales. Sin embargo, las simetría de espejo encontrada en $S(\mu)$ está ligeramente quebrada para PF teniendo valores del factor de potencia más grandes para el dopaje tipo- n . Esta asimetría solo ocurre con ciertas concentraciones de BN y es el resultado de la hibridización de orbitales p de los dominios

helicoidales BN y C que afectan la probabilidad de transmisión de electrones asociada a las bandas de conducción y valencia [29]. También es oportuno mencionar que el BNNT muestra un PF mayor que el CNT y el resto de hetero-nanotubos helicoidales, debido a que el dopaje tipo- n o $-p$ necesario para obtener este valor es bastante grande $\sim 2eV$.

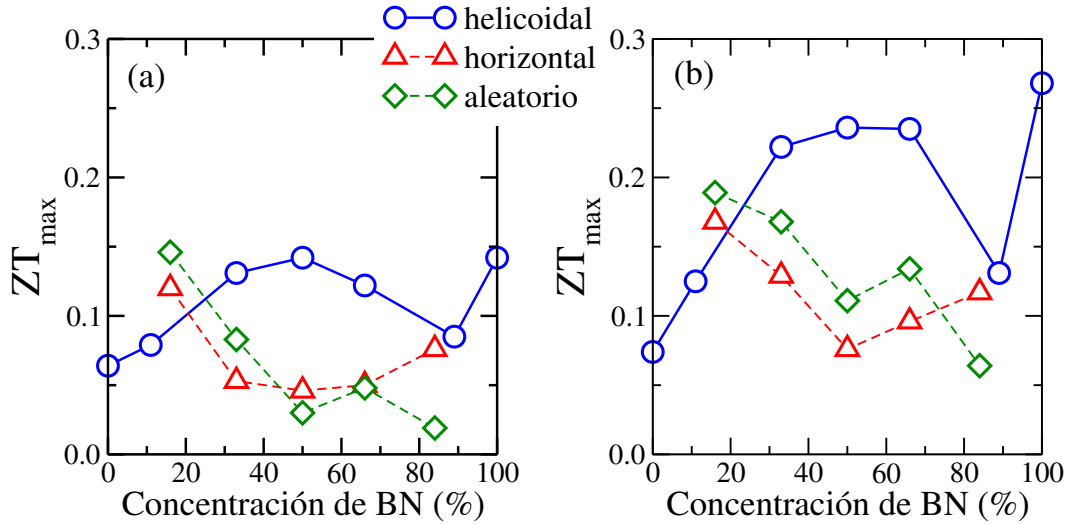


FIGURA 4.11: Variación de la figura de mérito con respecto a la concentración de dopaje para hetero-nanotubos con distribución helicoidal, horizontal y aleatorio para temperaturas de 300K (a) y 800K (b), respectivamente.

La influencia del potencial químico sobre la conductancia térmica de la contribución de electrones y fonones, se discute en función de la razón $P = \mathcal{K}_{el}/\mathcal{K}_{ph}$. En las figuras 4.10 (c) y (f), las líneas punteadas representan el caso donde $\mathcal{K}_{el} = \mathcal{K}_{ph}$. La conductancia térmica de electrones presenta una brecha de energía alrededor de la CNP, que corresponde con el aumento del *bandgap* E_g (para una comparación adecuada, véase la figura 4.9 (a)). Por otra parte, para los valores de $P < 0.5$ con respecto a valores de $|\mu|$ pequeños y grandes, el transporte de calor en los hetero-nanotubos helicoidales está dominado principalmente por los fonones. Este comportamiento es más evidente a concentraciones más altas de BN. Sin embargo, \mathcal{K}_{el} se incrementa más rápido que \mathcal{K}_{ph} después de aumentar la temperatura de 300K a 800K.

En las figuras 4.11 (a) y (b) se muestran las variaciones de la figura de mérito, donde para concentraciones menores al 20 %, independientemente de la temperatura, los hetero-nanotubos dopados con una distribución horizontal y aleatoria tienen un ZT_{max} mayor que los hetero-nanotubos con distribución helicoidal. Esto se debe a su mayor factor de potencia y menor conductancia térmica de fonones. Mientras para el resto de concentraciones, los hetero-nanotubos helicoidales muestran valores altos de ZT_{max} con un rendimiento máximo para la concentración de 50 %. Esta respuesta se observó en su factor de potencia (véanse las figuras 4.10 (b) y (e)). Por lo tanto, ZT alcanza valores de ~ 0.14 a 300K y de ~ 0.24 a 800K, que los correspondientes a los CNTs puros [346]. En consecuencia, el CNT (6,6) puro puede tener mejor ZT de 2.3 y 3.4 veces su valor inicial a 300K y 800K, respectivamente, con una distribución de dopaje helicoidal al 50 %.

Capítulo 5

Influencia de la temperatura sobre el transporte en hetero-estructuras

Actualmente se vienen estudiando diversos materiales de baja dimensión con la prioridad de eliminar eficientemente el calor en los micro-dispositivos electrónicos, estas y otras demandas emergentes en las tecnologías modernas de comunicación e información requieren una configuración adecuada de diferentes factores como un controlador de temperatura, un sistema de enfriamiento, un disipador de calor y materiales de interface térmica eficientes. Los métodos de la manipulación de calor para la eliminación de *hotspots*¹ incluyen la selección de materiales que poseen una alta conductividad térmica (por ejemplo el GE, hBN, entre otros). Además, el diseño de un rectificador o disipador de calor mediante hetero-uniones de nanocintas hexagonales se vienen explorando hoy en día [23, 55, 144].

En el presente capítulo, se investiga la influencia de la temperatura (del sustrato, media y *bias*) sobre las propiedades del transporte térmico en las hetero-nanocintas basadas en GE, con el objetivo de comprender el mecanismo dominante del transporte de calor en las hetero-estructuras híbridas 2D, empleando el método NEMD que es una herramienta bastante utilizada por diferentes investigadores para la simulación de materiales en la nanoescala y especialmente para el estudio de rectificadores térmicos [144, 13]. Primeramente, se discute los resultados de la influencia de la asimetría estructural, el efecto del sustrato y temperatura del sustrato sobre el transporte térmico de hetero-nanocintas GE/hBN. Luego, se discute los resultados adicionales de la influencia de la temperatura media y temperatura *bias* sobre el transporte térmico interfacial en hetero-nanocintas de GE/X (X=hBN, hSiC, GA) para dos tipos de interface y finalmente se examina el diseño de los rectificadores térmicos en nanotubos con uniones intra-moleculares.

5.1. Propiedades del transporte térmico en hetero-nanocintas de GE/hBN

5.1.1. Modelos estructurales: *free-standing* y depositadas

Los modelos de las hetero-uniones de nanocintas libres (*free-standing*) y depositadas sobre sustratos se observa en la figura 5.1, donde las configuraciones para el transporte y para las simulaciones de MD de las hetero-nanocintas se han realizado con condiciones de contorno libres en las tres direcciones, también, se han fijado los extremos de las hetero-nanocintas en la dirección X para evitar rotaciones durante la simulación. Para los sistemas depositados sobre los sustratos, se ha considerado las condiciones de frontera periódicas en

¹Los dispositivos de alta frecuencia producen una gran cantidad de calor en áreas pequeñas localizadas generando *hotspots* donde la potencia de trabajo puede ser diez veces mayor que su valor promedio [347].

el plano XY, además, los sustratos son suficientemente grandes para evitar cualquier interacción entre la nanocinta y su réplica. Todas las simulaciones de MD empleando el método NEMD fueron llevadas a cabo utilizando el código LAMMPS [318].

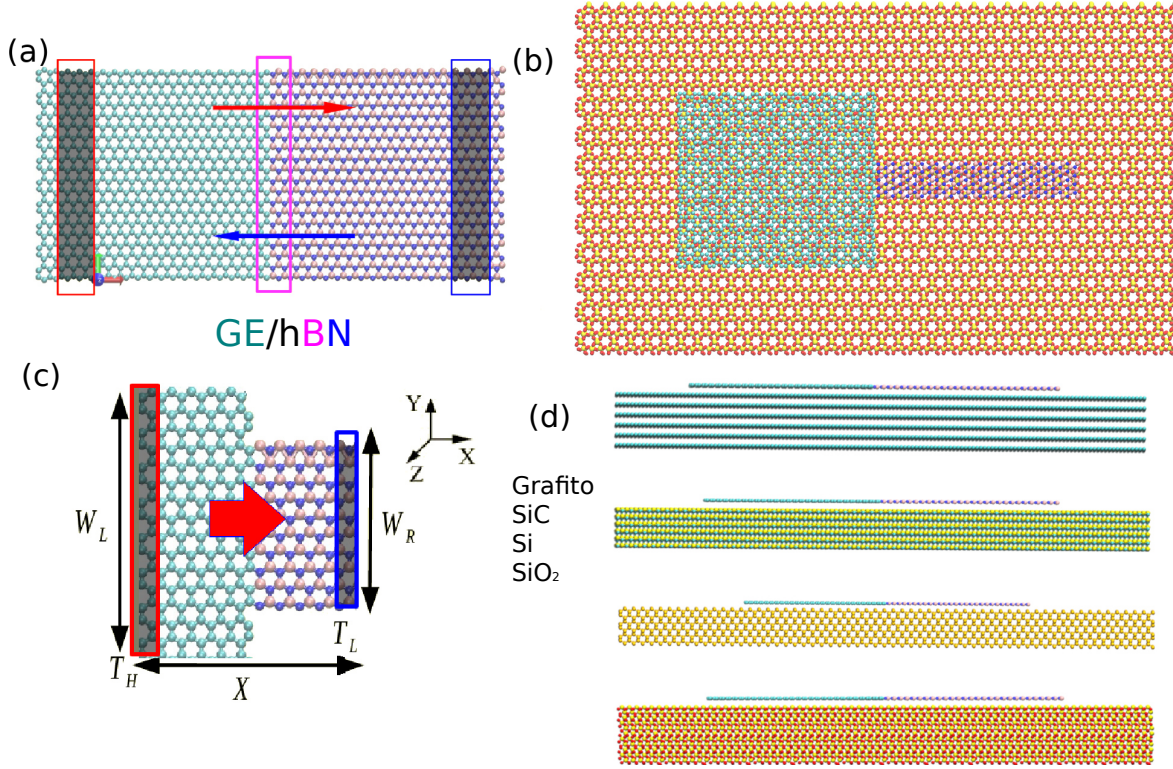


FIGURA 5.1: Visualización atomística de las hetero-nanocintas de GE/hBN *free-standing* (a) simétrica y (c) asimétrica (tipo-T). Asimismo, (b) y (d) estas hetero-estructuras depositadas sobre sustratos de Grafito, SiC(0001), Si(100) y SiO₂, respectivamente.

Las interacciones entre los átomos en la hetero-nanocinta de GE/hBN coplanares conformada por átomos de C, B, y N se establecieron empleando un potencial Tersoff optimizado y parametrizado por Kinaci y colaboradores [148], que se ha utilizado con bastante éxito en otros sistemas similares. Las interacciones atómicas entre los sustratos de grafito, Si(100), SiC(0001), y SiO₂ se han modelado mediante un potencial Tersoff [348, 349, 350]. El acoplamiento entre estas estructuras laminares y los sustratos se describe mediante una interacción tipo *van der Waals* expresada a través de un potencial Lennard-Jones, $U(r) = 4\chi\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, donde ϵ y σ son los parámetros de energía y de distancia con unidades en eV y Å, respectivamente. Los parámetros Lennard-Jones fueron tomados a partir de las referencias [351, 352], y se pueden observar en el cuadro 5.1. Posterior a la optimización estructural, la distancia entre las hetero-nanocintas de GE/hBN coplanares y los sustratos fueron de alrededor ~ 3.4 Å.

Detalles adicionales de la simulación como el algoritmo estándar de velocidades de Verlet se utiliza para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton, con un paso de tiempo de $0.1fs$. En general, todas las estructuras fueron relajadas inicialmente mediante el método del gradiente conjugado. Luego, la equilibración de la temperatura a $T_0 = 300K$ se realiza durante $5ns$ considerando una colectividad *NVT* con un termostato Nosé-Hoover

CUADRO 5.1: Parámetros del potencial Lennard-Jones de la interacción entre las hetero-nanocintas y los sustratos, donde se ha considerado $\chi=1$ y $cut-off=6\text{\AA}$.

Sustrato	átomos	ϵ (meV)	σ (Å)	Sustrato	átomos	ϵ (meV)	σ (Å)
Grafito	B-C	3.108	3.411	Si(100)	B-Si	10.268	3.421
	N-C	4.068	3.367		N-Si	12.616	3.595
	C-C	2.635	3.369		C-Si	8.172	3.597
SiC(0001)	B-Si	10.268	3.421	SiO ₂	B-Si	7.357	3.639
	N-Si	12.616	3.595		N-Si	9.039	3.595
	C-Si	8.172	3.597		C-Si	5.855	3.597
	B-C	3.610	3.357		B-O	5.236	3.303
	N-C	4.435	3.313		N-O	6.434	3.259
	C-C	2.873	3.315		C-O	4.168	3.261

(tiempo de relajación de $0.1ps$). Una vez que la temperatura haya alcanzado el valor requerido, se retira el termostato para llevar a cabo las simulaciones de NEMD durante $40ns$. Las temperaturas para los baños térmicos de lado izquierdo y derecho fueron definidos como $T_L = (1 + \alpha)T_0$ y $T_R = (1 - \alpha)T_0$, respectivamente. Además, para la dirección del flujo térmico J_+ el calor fluye de izquierda a derecha, y para la dirección J_- el calor fluye de derecha a izquierda. También, se ha considerado una temperatura *bias* definida como $\Gamma = |T_R - T_L| = 2\alpha T_0$ ($\alpha > 0$), donde cada baño térmico se extiende sobre seis capas atómicas correspondientes a una longitud de $\sim 2.6nm$. Los promedios de tiempo de la temperatura y el flujo de calor se llevaron a cabo durante los últimos $15ns$ de la simulación.

Por otro lado, una de las propiedades del transporte térmico calculadas en las hetero-nanocintas de GE/hBN es la rectificación térmica, η , este fenómeno aparece cuando el flujo de calor en una determinada dirección es diferente al flujo en la dirección inversa ($J_+ \neq J_-$). Así se puede cuantificar la eficiencia del transporte térmico en ambas direcciones y la expresión para la rectificación térmica se define como:

$$\eta(\%) = \left(\frac{|J_+ - J_-|}{J_-} \right) \times 100, \quad (5.1)$$

donde los subíndices indican si el rectificador formado por nanocintas opera hacia adelante o en sentido inverso al flujo de calor. Sin embargo, los flujos de calor $J_{+,-}$ inducidas por la temperatura *bias* $\Gamma(T)$ se calculan mediante la siguiente expresión: $J_{+,-} = (\partial E_L^{+,-} / \partial t + \partial E_R^{+,-} / \partial t) / 2$, donde $E_L^{+,-}$ y $E_R^{+,-}$ son las energías totales que se han agregado o sustraído de regiones del baño térmico del lado izquierdo (L) y del lado derecho (R) para el control de la temperatura, respectivamente (véase la figura 5.2). En consecuencia, una vez que el sistema alcanza el estado estable después de someter las regiones del baño térmico a temperaturas de T_L y T_R , los valores absolutos de las derivadas temporales tienen que ser casi las mismas para los baños térmicos del lado izquierdo y derecho, respectivamente.

Además, el perfil de temperatura se calcula dividiendo el sistema en un cierto número de bloques y se utiliza la ecuación (3.77), $T_j = \frac{1}{3N_j k_B} \sum_{i=1}^{N_j} m_i v_i^2$, donde la temperatura calculada para cada bloque, T_j , se promedia durante un intervalo de tiempo predefinido para obtener un perfil de temperatura uniforme. Para evitar efectos espurios con la elección específica de las velocidades iniciales, se realiza un promedio sobre cinco elecciones aleatorias de la distribución inicial de velocidades.

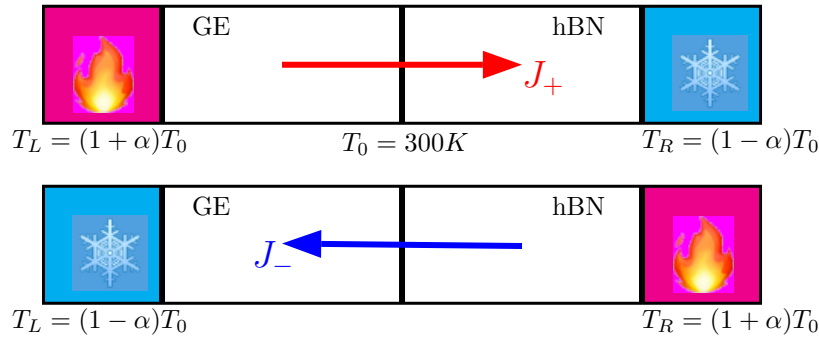


FIGURA 5.2: Representación gráfica del efecto de la rectificación térmica (diodo térmico), donde se observa los flujos J_+ en dirección hacia adelante y J_- en dirección inversa, respectivamente.

5.1.2. Hetero-nanocintas asimétricas *free-standing*

En esta parte, el estudio de las propiedades del transporte térmico en las hetero-nanocintas de GE/hBN y de hBN/GE coplanares, está determinado en función del parámetro asimétrico adimensional definido como $W_{LR}=1.0$ y $W_{LR} = W_L/W_R$ para sistemas simétricos y asimétricos, respectivamente. Este parámetro está relacionado con los anchos de las hetero-nanocintas del lado izquierdo, W_L , y derecho, W_R (véase las figuras 5.1 (a) y (c)). Además, la longitud y ancho de las hetero-nanocintas varían de la misma manera en función de $W_L = \sqrt{3}L/2$. Sin embargo, para evitar una discusión redundante del efecto geométrico solo se muestra resultados de las hetero-nanocintas tipo-T debido a que los resultados para el tipo-triangular son cualitativamente similares.

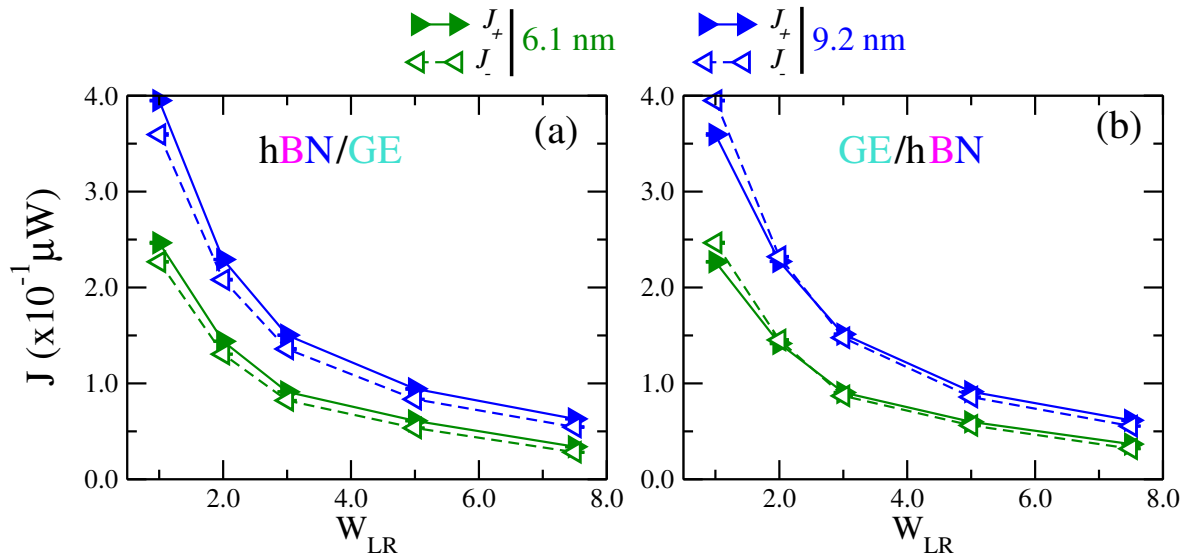


FIGURA 5.3: Variación del flujo térmico en función del parámetro asimétrico para la hetero-nanocinta (a) hBN/GE y (b) GE/hBN. Asimismo, se muestra resultados para dos longitudes diferentes de 6.1nm y 9.2nm , respectivamente.

En la figura 5.3 se observa que independientemente del tamaño del sistema y la dirección de transporte, el flujo térmico disminuye a medida que aumenta el grado de asimetría en la hetero-nanocinta. En otras palabras, este comportamiento se debe a que los efectos de

borde de las nanocintas se vuelven más influyentes una vez que se reduce el número de átomos responsables en la transferencia de calor [353, 354]. Además, la corriente de calor que fluye del hBN hacia el GE, en dirección de J_+ , siempre es mayor que en la dirección opuesta para todas las estructuras de hBN/GE. Estos resultados quedan en concordancia con lo reportado por Chen y colaboradores [13]. Sin embargo, para el caso simétrico, donde tenemos que $W_{LR} = 1,0$, se ha demostrado que este efecto se desvanece cuando se considera condiciones de frontera periódicas en el eje perpendicular a la dirección del transporte. Es decir, el flujo de calor es independiente de la dirección de transporte y en consecuencia se tiene que: $J_+(hBN/GE) = J_-(GE/hBN)$ [144].

Por otra parte, en la figura 5.4 (b) la rectificación térmica η de las hetero-nanocintas hBN/GE muestra aproximadamente una dependencia cuasi-lineal con el parámetro de asimetría alcanzando valores de $\sim 21\%$ para una longitud de 6.1 nm . Por el contrario, para las hetero-nanocintas de GE/hBN se encuentra un punto de cruce, W_c , entre los flujos térmicos J_+ y J_- que se encuentra en $W_{LR} \in [2,0 : 3,0]$. Por consiguiente, tenemos $J(GE/hBN) > J(hBN/GE)$ para $W_{LR} > W_c$, y por lo tanto, la rectificación térmica correspondiente muestra una dependencia no monótona respecto a W_{LR} con un mínimo en el punto de cruce de los flujos térmicos. Vale la pena apuntar que a diferencia de las nanocintas de GE y hBN puras (véase la figura 5.4 (a)), las hetero-nanocintas simétricas $W_{LR} = 1,0$ presentan efectos de la interface que afecta la rectificación térmica generando valores de alrededor de 10% , y estos efectos a su vez inducen un perfil de temperatura asimétrico, por lo tanto, alteran la intensidad del flujo térmico. Es oportuno mencionar que este fenómeno se observa en otras hetero-uniones conformadas por isótopos de carbono y monocapas de GE/SE [355, 155].

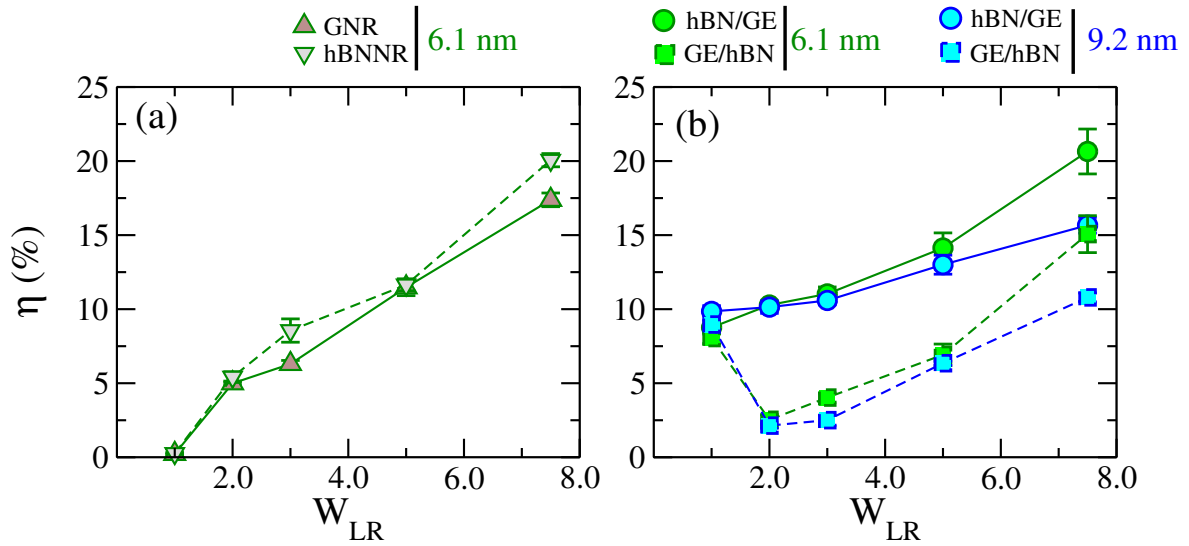


FIGURA 5.4: Variación de la rectificación térmica con respecto al parámetro de asimetría: (a) para nanocintas puras de GE y hBN (GNR y hBNNR) con longitud de 6.1 nm , y (b) para ambas hetero-nanocintas de hBN/GE y de GE/hBN de longitudes de 6.1 nm y 9.2 nm , respectivamente.

Ahora, para comprender de mejor manera la influencia del parámetro asimétrico en el transporte térmico, se ha realizado un análisis de los modos vibracionales del espacio real en la región del transporte [353, 354]. Para lo cual, primero se calcula la DOS vibracionales como:

$$S(\omega) = \sum_{j_A} \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} |\varepsilon_{j_A, \alpha, \lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{\lambda}), \quad (5.2)$$

donde $\varepsilon_{j_A, \alpha, \lambda}$ es el componente del vector propio vibracional del modo λ con polarización $\alpha = X, Y, Z$, y ω_{λ} es la frecuencia del modo λ . La suma sobre j_A solo incluye átomos del tipo $A=C, N, B$. Además, se menciona que esta cantidad se calcula diagonalizando primero la matriz dinámica de 50 configuraciones tomadas cada $20ps$ durante el último $1ns$ de una simulación NEMD, luego se realiza un promedio sobre otras 5 simulaciones provenientes de la elección aleatoria de la distribución inicial de velocidades.

En las figuras 5.5 (a) y (b) se muestran la DOS vibracionales, $S(\omega)$, de las hetero-nanocintas de hBN/GE y de GE/hBN tipo-T con una longitud de $6.1nm$, para diferentes valores de W_{LR} . Para ambas hetero-nanocintas las $S(\omega)$ se reduce conforme se incrementa el parámetro asimétrico. Sin embargo, para el sistema hBN/GE, la $S(\omega)$ es modificado fuertemente en la región de frecuencias $\omega \in [430 : 1350]cm^{-1}$, esto está relacionado con el hecho de que la mayoría de los modos vibracionales que involucran átomos de carbono se encuentran dentro de esta región espectral. Por el contrario, en las hetero-nanocintas de GE/hBN los modos vibracionales a las frecuencias bajas $[0 : 430]cm^{-1}$ y altas $[1100 : 1700]cm^{-1}$ se suprimen con el incremento de W_{LR} debido a la reducción en el número de átomos de B y N.

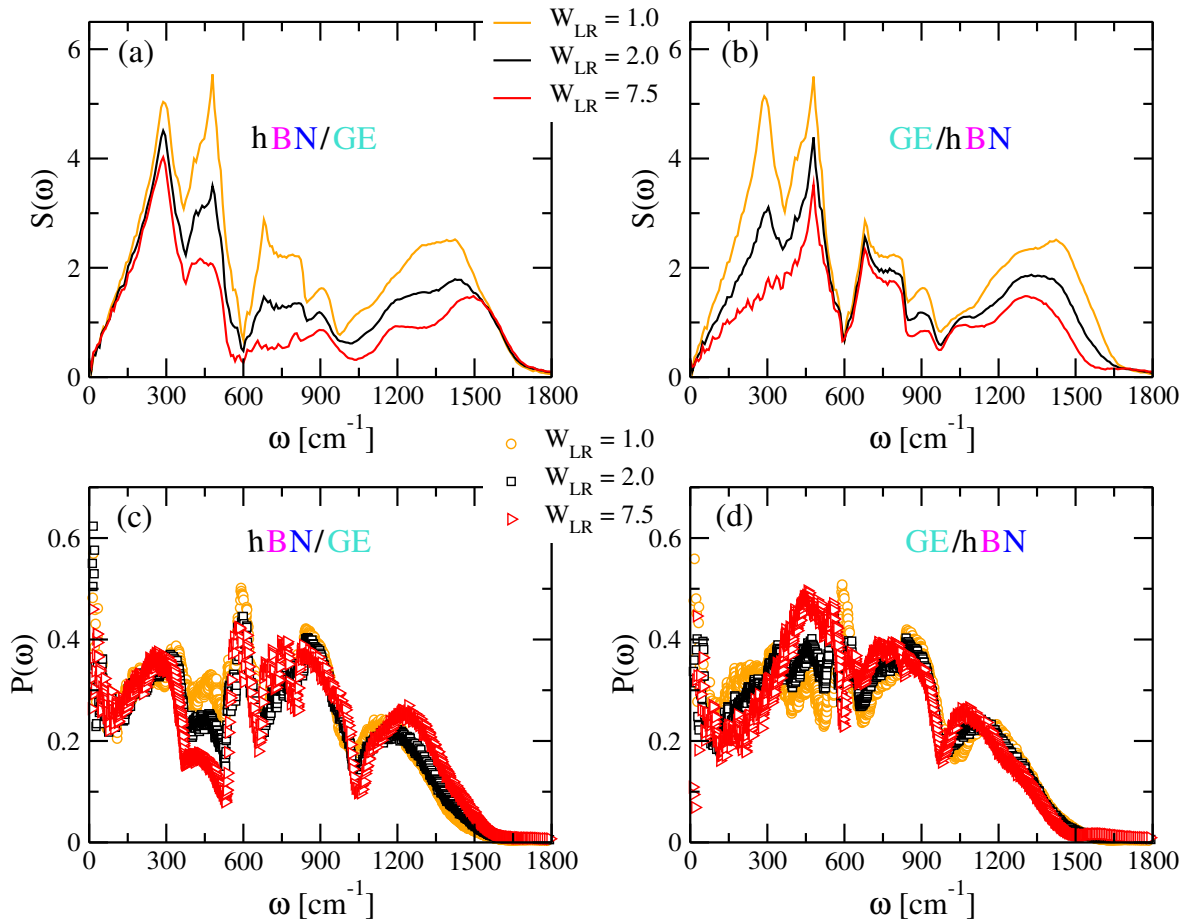


FIGURA 5.5: DOS vibracionales y razón de participación para diferentes grados de asimetría de las hetero-nanocintas (a,c) hBN/GE y (b,d) GE/hBN, respectivamente. Los resultados corresponden al flujo térmico en la dirección J_+ .

Además, con el propósito de obtener mayor información de la influencia del parámetro asimétrico, W_{LR} , sobre el grado de localización de los modos vibracionales en diferentes rangos espectrales se ha calculado la razón de participación, $P_\lambda(\omega)$, para cada modo vibracional λ , donde esta cantidad se expresa de la siguiente manera [353, 354]:

$$P_\lambda^{-1}(\omega) = N \sum_i \left(\sum_\alpha \varepsilon_{i\alpha,\lambda}^* \varepsilon_{i\alpha,\lambda} \right)^2, \quad (5.3)$$

donde $\varepsilon_{i\alpha,\lambda}$ expresa la componente del vector propio vibracional del átomo i y N es el número de átomos en el sistema. Además, P_λ mide la fracción de átomos que participan en un modo vibracional, por lo tanto, varía entre 1.0 para modos deslocalizados a 0.0 ($1/N$) para los modos localizados. A partir de esta cantidad, en las figuras 5.5 (c) y (d) se puede ver que el comportamiento de la localización de los modos de vibración en las hetero-nanocintas asimétricas es complejo y depende en gran medida de dos factores: el orden de apilamiento planar y el rango de frecuencias. Por un lado, los modos de frecuencias bajas ($<350\text{cm}^{-1}$) en las hetero-nanocintas de hBN/GE no se ven afectados al aumentar W_{LR} , mientras que la razón de participación se reduce para las hetero-nanocintas de GE/hBN. Vale la pena observar que la influencia de la asimetría estructural es más fuerte en las hetero-nanocintas hBN/GE en el rango de $[350 : 540]\text{cm}^{-1}$, donde la reducción en el número de átomos de carbono localiza estos modos de vibración. Para las hetero-nanocintas de GE/hBN la deslocalización de los modos puede incrementarse a valores de $P_\lambda \sim 0.45$ para frecuencias en el intervalo de $[390 : 560]\text{cm}^{-1}$, haciendo que los sistemas sean más asimétricos. Por otro lado, los modos de frecuencias altas ($>1500\text{cm}^{-1}$) están fuertemente localizados independientemente del tipo de hetero-nanocinta. Por lo tanto, la transferencia de calor está dominada por diversos rangos espectrales dependiendo del tipo de unión observadas en las hetero-nanocintas.

5.1.3. Hetero-nanocintas depositadas sobre sustratos

Vale la pena comentar que las investigaciones experimentales como las teóricas reportan que la influencia del sustrato conlleva efectos negativos como favorables al transporte térmico, estos efectos dependen principalmente del tipo de sustrato utilizado. Por ejemplo, considerando un sustrato de SiO_2 amorfo, la conductividad térmica del SE muestra una gran reducción de casi el 80 % a 300K [356]. Por el contrario, si cambiamos el plano cristalino de la superficie del sustrato de SiC, la conductividad térmica puede incrementarse o disminuir [357, 358]. También, demostraron el efecto del sustrato en la conductividad térmica del GE [359]. Por lo tanto, estudiar la influencia de diferentes sustratos sobre las propiedades del transporte térmico de las hetero-nanocintas de GE/hBN coplanares resultan de gran importancia.

En las figuras 5.1 (b) y (d) se mostró los modelos estructurales de las hetero-nanocintas de GE/hBN depositadas sobre cuatro sustratos: Grafito, Si(100), 6H-SiC (0001), y SiO_2 (0001) α -cuarzo con una terminación de O-Si-O en la superficie. Los baños térmicos solo se ubican en las hetero-nanocintas y no en los sustratos, y la temperatura *bias* es de 60K ($\Gamma = 2 \times 0,1 \times T_0$). Los resultados se han obtenido al equilibrar los sustratos a una temperatura de $T_{sust} = 300\text{K}$, el cual es la temperatura media de las hetero-nanocintas (T_0). En la figura 5.6 se muestra el perfil de temperatura de las hetero-nanocintas de hBN/GE *free-standing* (free) y depositadas sobre Si(100) y SiC(0001), además, se observa dicho perfil de temperatura en ambas direcciones de los flujos térmicos (J_+ y J_-) solo para el valor de $W_{LR}=2.0$. Las figuras muestran que el perfil de temperatura es ligeramente afectada por el sustrato, donde los principales cambios se producen en la región central del transporte y en la interface de las

hetero-nanocintas.

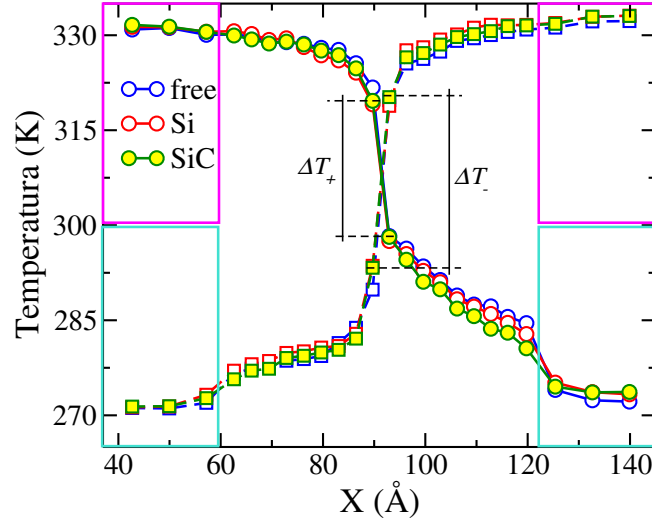


FIGURA 5.6: Perfil de la temperatura de las hetero-nanocintas de hBN/GE *free-standing* y depositadas sobre los sustratos Si(100) y SiC, respectivamente, para un valor de $W_{LR}=2.0$ en las direcciones J_+ (○) y J_- (□).

Además, el salto de temperatura en la interface para el flujo de calor en la dirección J_- (ΔT_-) es mayor en comparación con la dirección J_+ (ΔT_+). Por lo que, independientemente del sustrato, los saltos de temperatura ΔT_+ y ΔT_- disminuyen y aumentan con el incremento de W_{LR} , respectivamente. Es decir, el calor fluye preferentemente en la dirección J_+ . Esto ocurre para ambas hetero-nanocintas y se correlaciona con la discusión anterior sobre el flujo térmico en los sistemas *free-standing*, comportamientos similares se reportaron en la unión de CNTs puros e hidrogenados [360].

Ahora, para responder cómo la deposición del sustrato afecta las propiedades del baño térmico y del flujo térmico, se ha calculado la DOS vibracionales correspondientes a esos sistemas, $\bar{S}(\omega)$, a partir de la transformada de Fourier de las funciones de auto-correlación normalizadas de las velocidades atómicas en cada dirección de polarización ($\alpha=X,Y,Z$), el cual se expresa de la siguiente manera:

$$\bar{S}_\alpha(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \sum_{j=1}^N \frac{\langle v_{j\alpha}(0)v_{j\alpha}(t) \rangle}{\langle v_{j\alpha}^2(0) \rangle} dt, \quad (5.4)$$

donde $v_{j\alpha}(t)$ denota la componente α de la velocidad del átomo j en un tiempo t , y ω es la frecuencia del fonón. Sin embargo, esta DOS $\bar{S}(\omega)$ es diferente a la DOS de la ecuación (5.2), porque en este escenario consideramos la dispersión del fonón proveniente de los términos anarmónicos incluidos en los potenciales interatómicos utilizados, mientras que en $S(\omega)$ solo se considera una aproximación armónica.

En la figura 5.7 (a) se muestra la $\bar{S}(\omega)$ para los baños térmicos del lado izquierdo y derecho de la hetero-nanocinta en la dirección del flujo J_+ a una temperatura *bias* de $\Gamma = 60K$, donde se puede observar que los valores de $\bar{S}(\omega)$ del GNR son menores que los valores de $\bar{S}(\omega)$ del hBNNR en casi todo el rango de frecuencias. Sin embargo, la superposición entre ambas DOS vibracionales es muy grande lo que favorece el transporte térmico. Sin embargo, en la figura 5.7 (b) se observa que los picos de $\bar{S}(\omega)$ son localizados a diferentes frecuencias

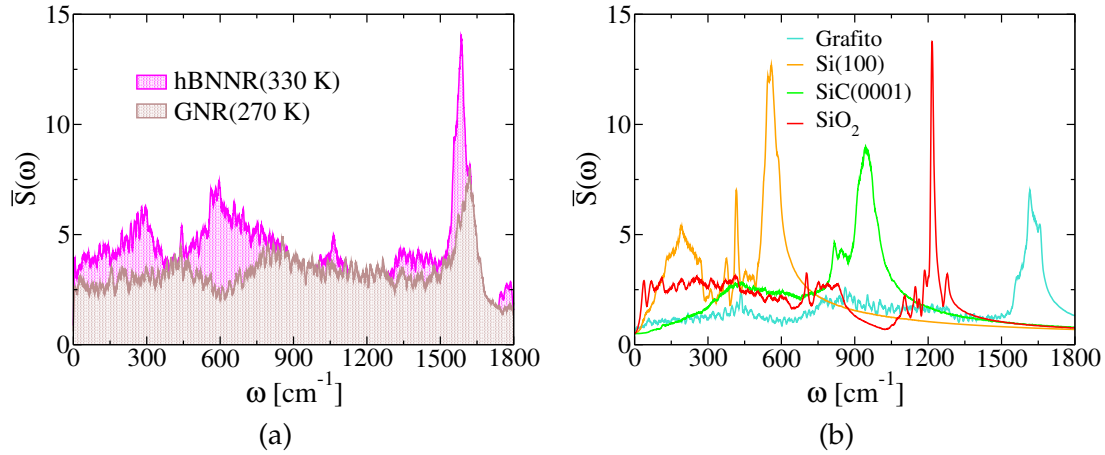


FIGURA 5.7: (a) DOS vibracionales de los baños térmicos ($T_L = 270 \text{ K}$ y $T_R = 330 \text{ K}$) en la hetero-nanocinta de hBN/GE en la dirección del flujo térmico J_+ y con $W_{LR}=1.0$. (b) DOS vibracionales de los cuatro sustratos para $T_0 = 300 \text{ K}$.

para cada sustrato. Además, el Grafito cubre prácticamente las mismas frecuencias que las hetero-nanocintas de hBN/GE (con un pico principal en $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), mientras que los picos principales para los sustratos de Si(100), SiC(0001) y SiO₂ se ubican en $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Por otro lado, en las figuras 5.8 (a)-(d) se puede ver que los sustratos alteran fuertemente los modos vibracionales a frecuencias bajas suprimiéndolos casi por completo hasta un cierto valor crítico, ω_c , esto depende del tipo de material. Este fenómeno es causado principalmente por el acoplamiento de los modos de flexión (*flexural mode*) de longitud de onda larga con el sustrato. Por ejemplo, el sustrato SiC(0001) tiene la ω_c más grande debido a que presenta una interacción de *Van der Waals* más fuerte con la hetero-nanocinta, que se mide con el parámetro ε del potencial de Lennard-Jones (véase el cuadro 5.1). En contraste, los sustratos de Grafito y SiO₂ suprimen ligeramente los modos vibracionales debido a su parámetro de acoplamiento más pequeño, como se muestra en los recuadros interiores de las figuras 5.8 (a)-(d). Además, se ha encontrado que la supresión de modos solo afecta el espectro vibracional fuera del plano (*out-of-plane*, \bar{S}_Z) en lugar de los modos del plano (*in-plane*, \bar{S}_{XY}). Sin embargo, \bar{S}_Z a frecuencias bajas se reduce y su magnitud varía con el tipo de sustrato, este efecto también se reportó en monocapas de GE y MoS₂ depositadas en sustrato de SiO₂ [361].

Ahora, para tomar en cuenta las variaciones en $\bar{S}(\omega)$ generadas por los sustratos primero se espera que la superposición del espectro de potencia, Λ , de los baños térmicos de la hetero-nanocinta pueda cambiar. Por lo tanto, para calcular Λ se ha usado la misma expresión que se describe en la referencia [362], con el cual se encuentra que independientemente del orden de apilamiento planar de los materiales, la superposición del espectro de potencia aumenta por la influencia del sustrato (también el flujo térmico aumenta). Otro punto a tener en cuenta es que Λ de las hetero-nanocintas simétricas *free-standing* y depositadas sobre los sustratos es mayor para el flujo $J(\text{hBN/GE})$ que para el flujo $J(\text{GE/hBN})$ [13], este resultado concuerda con los valores del flujo térmico mostrado en las figuras 5.3 (a) y (b). Sin embargo, para las hetero-nanocintas de hBN/GE simétricas depositadas sobre el sustrato de Si(100), el máximo incremento en la superposición del espectro de potencia es equivalente al 5.7 % del valor correspondiente para el caso *free-standing* ($\Lambda_+^{\text{free}}(\text{hBN/GE})=1.516$). A pesar de mostrar la supresión más fuerte de los modos *out-of-plane* a frecuencias bajas, la

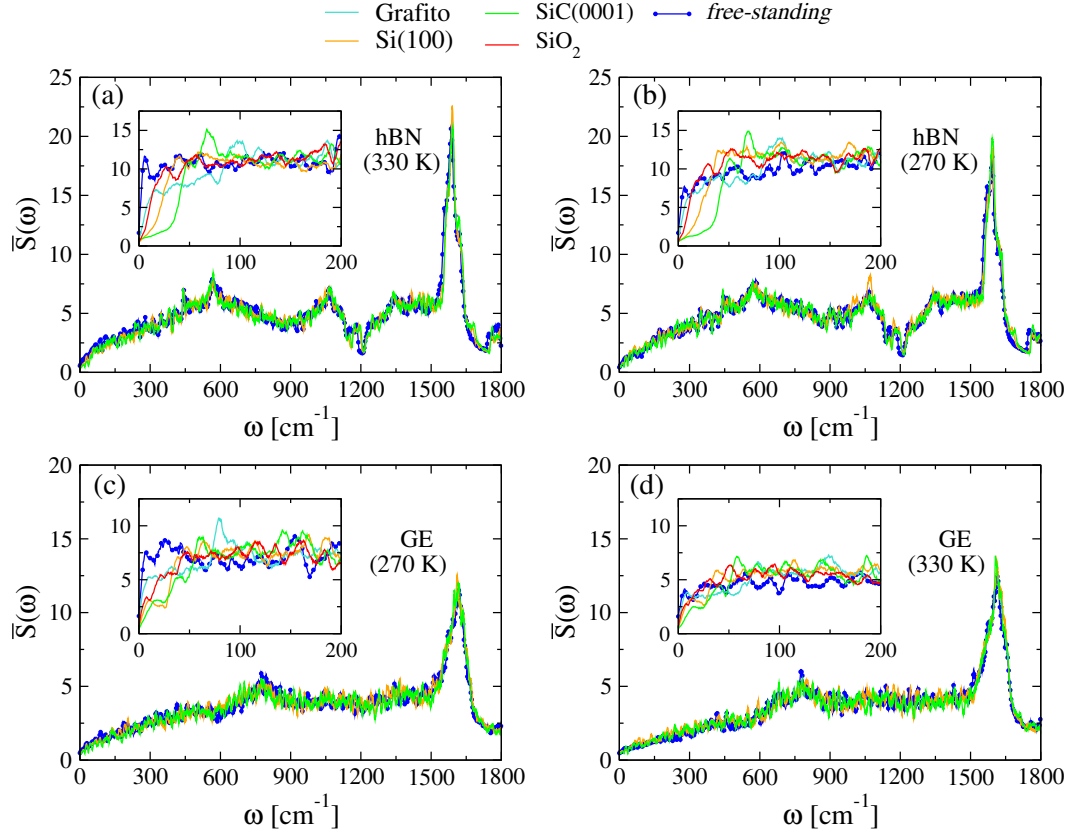


FIGURA 5.8: DOS vibracionales de los baños térmicos de las hetero-nanocintas simétricas de (a,c) hBN/GE y (b,d) GE/hBN depositadas sobre los cuatro sustratos. Los recuadros interiores muestran los modos *out-of-plane* \bar{S}_z , por comparación también se muestra resultados para el caso *free-standing*.

superposición aumenta ligeramente para la deposición sobre el sustrato de SiC(0001) con un 3.8 %. Para una hetero-nanocinta de GE/hBN depositada en Si(100), la superposición también es máxima e igual a $\Lambda_+^{Si(100)}(\text{GE/hBN})=1.584$, la cual corresponde a un incremento del 6.4 % de $\Lambda_+^{free}(\text{GE/hBN})$. Vale la pena resaltar que el sustrato de SiO₂ mejora el solapamiento del espectro de potencia para ambas hetero-nanocintas: $\Lambda_+^{SiO_2}(\text{hBN/GE})=1.589$ y $\Lambda_+^{SiO_2}(\text{GE/hBN})=1.570$, respectivamente. Además, la superposición de $\bar{S}_{XY}(\omega)$ no cambia en absoluto después de depositar las hetero-nanocintas sobre los sustratos (<4 % de $\Lambda_+^{free}_{XY}$, hBN/GE=1.714 y GE/hBN=1.701). Sin embargo, para $\bar{S}_Z(\omega)$ la superposición aumenta hasta un ~ 11 % de $\Lambda_+^{free}_Z$ para las hetero-nanocintas de hBN/GE (1.889) y de GE/hBN (1.685), respectivamente. Estos valores son mayores que los valores correspondientes a las contribuciones *in-plane* ($\bar{S}_{XY}(\omega)$). Por lo tanto, los modos *out-of-plane* tendrán una importante contribución para las propiedades del transporte térmico en estos materiales [361, 155]. Un fenómeno similar ocurre con el flujo en la dirección opuesta J_- y con diferentes grados de asimetría W_{LR} . También es preciso mencionar que la magnitud de las variaciones en la superposición espectral puede controlarse mediante la temperatura *bias* $\Gamma(T)$ entre los baños térmicos. Por lo que el incremento de la superposición del espectro de potencia en las hetero-nanocintas mejorará el flujo y modificará con esto el valor de la rectificación térmica.

5.1.4. Efecto de la temperatura del sustrato

Ahora se discute el efecto de la temperatura del sustrato, T_{sust} , sobre las hetero-nanocintas de hBN/GE simétricas ($W_{LR}=1.0$), donde se encuentra que independientemente del tipo de sustrato, el flujo térmico J_+ disminuye levemente respecto al incremento de la temperatura del sustrato T_{sust} , mientras que al invertir la temperatura *bias* $\Gamma(T)$ se obtiene un incremento considerable del flujo térmico.

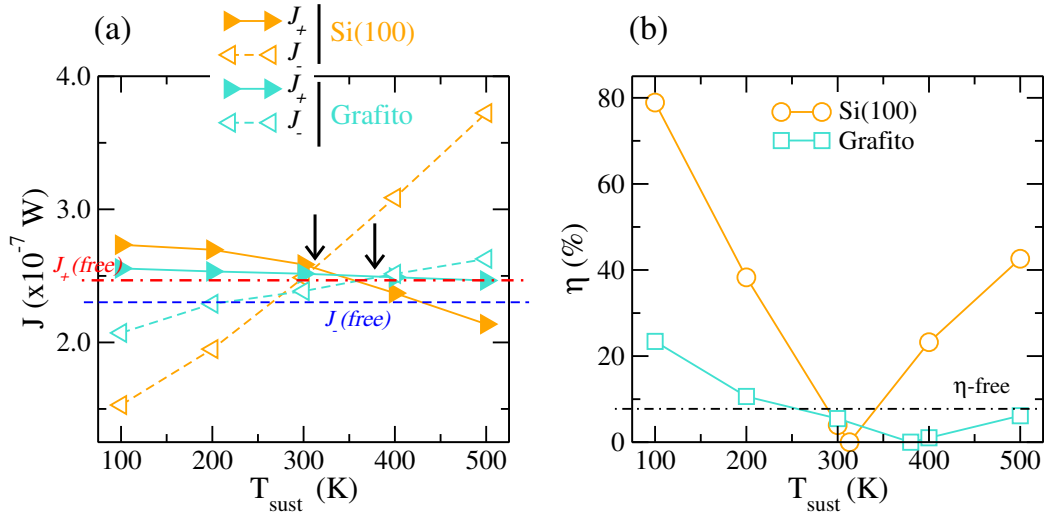


FIGURA 5.9: (a) Variación del flujo térmico respecto a la temperatura del sustrato para hetero-nanocintas de hBN/GE depositadas sobre Si(100) y Grafito. Las flechas indican el caso cuando $J_+ = J_-$ para cada sustrato. (b) Variación de la rectificación térmica en función con la temperatura del sustrato para hetero-nanocintas de hBN/GE depositadas sobre Si(100) y Grafito.

En la figura 5.9 (a) se muestra los resultados del efecto de la temperatura del sustrato de Si(100) y Grafito, que corresponden a la influencia más débil y más fuerte sobre el flujo térmico. Este fenómeno genera una intersección entre las curvas de los flujos J_+ y J_- a $T_{sust} \sim 380K$ para el Grafito y $T_{sust} \sim 313K$ para Si(100), respectivamente, es decir, que se produce una supresión completa del efecto de rectificación ($\eta=0$). Además, de esta manera se modifica la superposición del espectro de potencia de los baños térmicos y en consecuencia del flujo térmico. También, se ha encontrado que los picos de alta densidad a frecuencias bajas en el espectro de potencia del Si(100) (véase la figura 5.7 (b)) hacen que las hetero-nanocintas depositadas sobre este sustrato tengan el mayor incremento en $\bar{S}(\omega)$, seguido de SiO_2 y $SiC(0001)$. En la figura 5.9 (b), se observa que la rectificación térmica puede alcanzar valores de hasta $\sim 79\%$ cuando el sustrato de Si(100) se equilibra a $100K$, cuya magnitud es del mismo orden que los valores reportados para estructuras complejas como uniones tipo-Y de GE [363], y hetero-estructuras de GE/CNT [364, 26]. Mientras que las hetero-nanocintas depositadas sobre sustratos de Grafito muestran la rectificación térmica más baja para casi todo el rango de temperaturas desde $100K$ hasta $500K$. Además, alrededor de $T_{sust} = 300K$, cual es la temperatura media T_0 de las hetero-nanocintas, la influencia varía independientemente del tipo de sustrato.

5.2. Propiedades del transporte térmico interfacial en hetero-nanocintas de GE/X

En esta sección se reporta y discute las propiedades del transporte térmico interfacial de hetero-nanocintas de GE/X coplanares (X=hBN, hSiC y GA), donde se considera dos tipos de interface térmica, es decir, interface *zigzag* y *armchair* (ZZI y ACI, respectivamente) para cada hetero-nanocintas. Los resultados muestran que las propiedades de transporte pueden verse afectadas por factores como la dirección del flujo térmico $J_{+,-}$, la temperatura media T_0 , la temperatura *bias* Γ , y el tipo de la interface entre las nanocintas coplanares.

5.2.1. Modelos estructurales con diferentes interfaces: *free-standing*

Las configuraciones de la estructura atómica y del transporte térmico en las hetero-nanocintas de GE/X se muestran en la figura 5.10 (a), donde X representa a las nanocintas de hBN, hSiC, y GA, respectivamente. Antes de las simulaciones, todas las hetero-nanocintas fueron relajadas mediante el método del gradiente conjugado para optimizar las estructuras. Luego de la optimización estructural de las hetero-nanocintas, las longitudes de enlace atómicas fueron de 1.45 (B-N), 1.78 (Si-C) y 1.1 (C-H) Å, que son mayores respecto a la distancia de enlace en el GE puro 1.42 (C-C) Å, además, para cada hetero-nanocinta de GE/X se considera dos interfaces (ZZI y ACI) haciendo un total de seis sistemas híbridos. Sin embargo, para el cálculo de las propiedades del transporte térmico, en la dirección del eje x, se ha utilizado una muestra cuyas dimensiones están alrededor de 1.5nm de longitud para las regiones de los baños térmicos (T_L y T_R), 6nm de longitud del dispositivo central ($L = L_{GE} + L_X$), y un ancho de 4.5nm ($W_L \equiv W_R = W$), también, se han fijado los extremos de la hetero-nanocinta para evitar rotaciones durante la simulación (véanse las figuras 5.10 (a) y (b)).

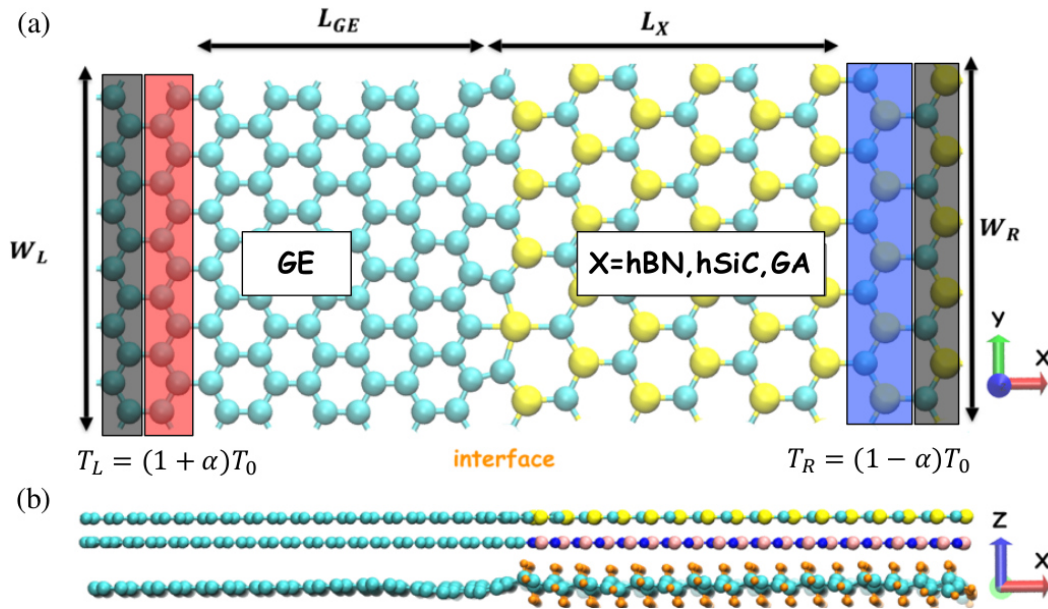


FIGURA 5.10: Visualización atomística de las hetero-nanocintas de GE/X (X=hSiC) con una vista (a) superior y (b) frontal, donde se observa la configuración para el transporte térmico (extremos fijos, baños térmicos e interface *zigzag*).

Por otro lado y de modo similar a la sección anterior, se ha utilizado el simulador de MD LAMMPS [318], donde los cálculos para el transporte térmico se realizaron con el método NEMD debido a que en la actualidad se viene usando este método ampliamente para estudiar hetero-estructuras híbridas 2D. En todas las simulaciones para los seis sistemas híbridos *free-standing* se aplicaron condiciones de contorno libres en todas las direcciones. Sin embargo, las interacciones atómicas entre los átomos de C-BN, C-SiC, y C-CH fueron simuladas utilizando el potencial optimizado de Tersoff parametrizado por Kinaci y colaboradores [148], el potencial de muchos cuerpos propuesto por Tersoff [350], y el potencial de orden de enlace reactivo intermolecular adaptativo (AIREBO) proporcionado por Stuart y colaboradores [365], respectivamente. Además, se utilizó el algoritmo de Verlet de velocidades para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton, y el paso de tiempo de MD empleada fue de 0.5 fs . Igualmente, para cada temperatura media T_0 , las simulaciones para equilibrar la temperatura fueron llevadas a cabo durante 2 ns considerando un conjunto *NVT* con un termostato Nosé-Hoover y un tiempo de relajación igual a 0.5 ps . Luego de estabilizar la temperatura de los baños térmicos, se retira el termostato y posteriormente se lleva a cabo las simulaciones de NEMD durante 20 ns . También se considera que las temperaturas para los baños térmicos del lado izquierdo y derecho son de $T_{L,R} = (1 \pm \alpha)T_0$ para la dirección del flujo J_+ (GE \rightarrow X), y al invertir la temperatura *bias* para la dirección J_- (X \rightarrow GE). Los valores de la temperatura media se ha considerado $T_0 \in [100 : 700] \text{ K}$ para baños térmicos de $T_{L,R} = (T_0 \pm 30) \text{ K}$, además, para $T_0 = 300 \text{ K}$ la temperatura *bias* se define como $\Gamma(T) = |T_L - T_R| = 2\alpha \times T_0$, donde α varia desde 0.01 hasta 0.5. El perfil de temperatura se calcula usando la relación (3.77), y se determina dividiendo la hetero-nanocinta GE/X en 24 regiones donde N_l es el número de átomos en la l -ésima región, m_i y p_i corresponde a la masa atómica y el momento lineal del átomo i , respectivamente. Sin embargo, para obtener un perfil de temperatura suave, los valores de la temperatura se promedia sobre un intervalo de tiempo para cada región, y para el perfil global se ha promediado sobre cinco, cinco, y tres elecciones aleatorias de las distribuciones de velocidades iniciales para GE/hBN, GE/hSiC, y GE/GA, respectivamente.

Por otra parte, para cuantificar las propiedades del transporte térmico clásico de la interface, se define algunas cantidades relevantes como la resistencia térmica interfacial (conocida también como Resistencia de Kapitza), R_K , esta cantidad proporciona la diferencia de temperaturas en la interface de la hetero-nanocinta conformada por los sistemas GE/hBN, es decir, se puede estimar la cantidad de resistencia que se opone al flujo térmico en la interface a través de esos sistemas híbridos. La resistencia térmica de la interface es definida por la siguiente expresión:

$$R_K = \frac{\Delta T_{jump} \times \mathcal{A}}{J_{+,-}}, \quad (5.5)$$

donde ΔT_{jump} es el salto de temperatura en la interface de la hetero-nanocintas de GE/X, $\mathcal{A} = W \times H$ es la área transversal de la nanocinta de GE o hBN, W el ancho de la hetero-nanocinta, y $H = 0,33 \text{ nm}$ altura de la hetero-nanocinta. Además, $J_{+,-}$ es el flujo térmico en ambas direcciones, por lo tanto, tendremos dos valores de R_K dependiendo de la dirección del flujo. Por otra parte, la otra cantidad importante es la conductividad térmica, κ , para las hetero-nanocintas, esta propiedad nos permite determinar si un material tiene capacidad de conducir calor a lo largo de el. Asimismo, puede ser calculado mediante una expresión, la cual es utilizado exitosamente para estudiar monocapas híbridas [155, 366, 367, 368].

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{2}\kappa_{GE}^{-1} + \frac{1}{2}\kappa_X^{-1} + \frac{1}{L}G_K^{-1} \quad (5.6)$$

donde κ_{GE} y $\kappa_X = \frac{J_{+,-} \times L_X}{\mathcal{A} \times \Delta T_X}$ son las conductividades de cada nanocinta y provienen de la

ley de Fourier de conducción de calor, G_K es la conductancia térmica de la interface ($G_K = R_K^{-1}$), y ΔT_X es la variación de temperatura a lo largo de la nanocinta $X = hBN, hSiC, GA$. Además, otro fenómeno importante ha ser calculado es la rectificación térmica (ecuación (5.1)), donde los flujos $J_{+,-}$ inducidos por la temperatura *bias* $\Gamma(T)$ son calculados como $J_{+,-} = (\partial E_L^{+,-}/\partial t + \partial E_R^{+,-}/\partial t)/2$, los valores de $E_L^{+,-}$ y $E_R^{+,-}$ son las energías totales que se han agregado/sustraido de los átomos en las regiones caliente/frío de los baños térmicos para controlar la temperatura del lado izquierdo (L) y derecho (R), respectivamente. Vale la pena mencionar que en las simulaciones NEMD, la energía total de las regiones de los baños térmicos cambia continuamente, por lo que estas regiones se excluyen de los cálculos de las propiedades térmicas.

5.2.2. Efecto de la temperatura media

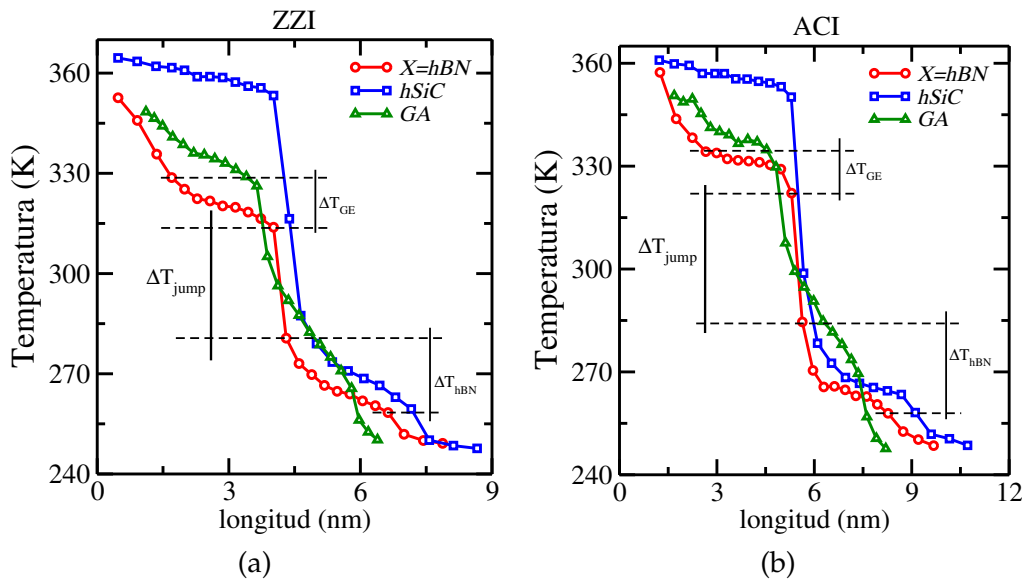


FIGURA 5.11: Perfil de temperatura a lo largo de la longitud de las heteronanocintas de GE/X en la dirección del flujo J_+ para las interfaces (a) ZZI y (b) ACI.

Una vez que el sistema alcanza un estado térmico estable, el flujo térmico se impone en toda la longitud del dispositivo de transporte y se calcula el perfil de temperatura de las heteronanocintas de GE/X. En las figuras 5.11 (a) y (b) se puede ver el perfil de temperatura a lo largo de la dirección $GE \rightarrow X$ (J_+) a una temperatura media de $T_0 = 300K$ y para una temperatura *bias* de $\Gamma = 120K$ ($\alpha = 0,2$). Las variaciones en los saltos de temperatura en la interface (ΔT_{jump}) se observan en estos perfiles de temperatura, cuyos valores son $33.2K$ (GE/hBN), $26.9K$ (GE/hSiC), y $21.1K$ (GE/GA) para la ZZI. Y para la ACI son $37.6K$ (GE/hBN), $51.3K$ (GE/hSiC), y $22.1K$ (GE/GA), respectivamente.

Por lo tanto, se puede mencionar que existe una influencia de la interface de las heteronanocintas expresada en la magnitud de ΔT_{jump} , y la propia variación es causada principalmente por el tipo de contacto entre la nanocinta de GE y de X (formación de enlaces en la interface). Por ejemplo, el tipo de enlace para la heteronanocinta de GE/hBN son C-N (ZZI) y C-B, C-N (ACI), para la heteronanocinta de GE/hSiC son C-C y C-Si (ZZI y ACI), y para la heteronanocinta de GE/GA son C-CH (ZZI) y C-C, C-CH (ACI). Además, en esas interfaces donde se forman enlaces covalentes fuertes es adecuado considerar que existen

dispersiones de fonones que conducen a una caída local de la temperatura. También es preciso mencionar que ΔT_{jump} se utiliza para calcular la resistencia interfacial R_K , además, en las figuras 5.11 (a) y (b) se observan las variaciones de la temperatura en las propias nanocintas de GE y de X (ΔT_{GE} y ΔT_X).

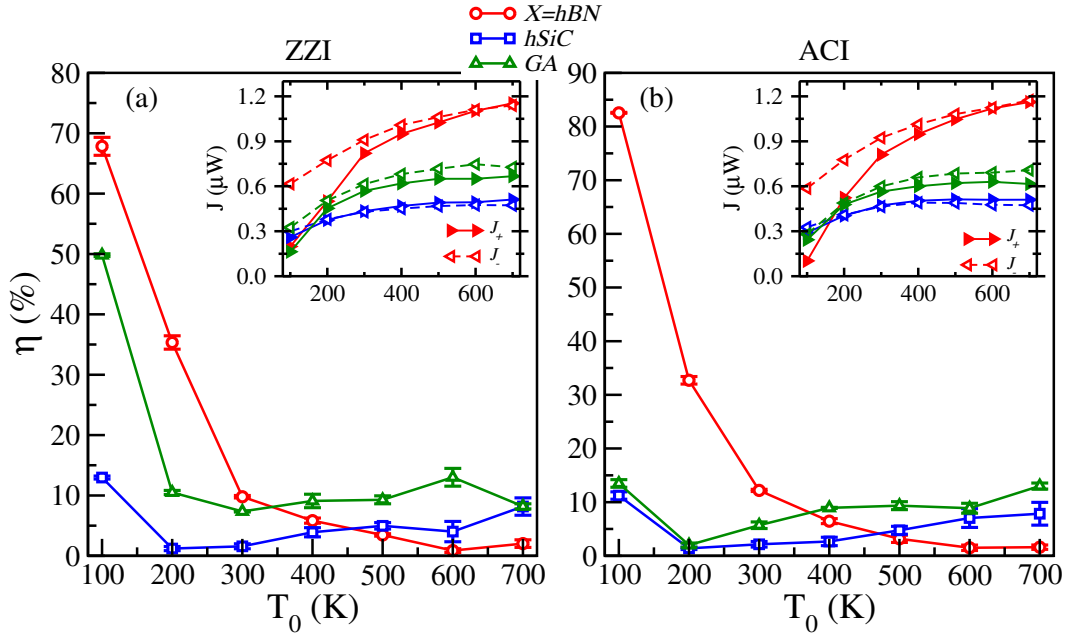


FIGURA 5.12: Variación de la rectificación térmica respecto a la temperatura media de las hetero-nanocintas de GE/X para las interfaces (a) ZZI y (b) ACI, respectivamente. En cada recuadro interior se muestra los correspondientes flujos térmicos J_+ y J_- .

El objetivo de investigar el efecto de la temperatura media sobre las propiedades térmicas es debido a que varios materiales térmicos suelen trabajar en entornos muy calientes. En este sentido, se analiza la rectificación térmica (η), la resistencia térmica interfacial (R_K), y la conductividad térmica (κ) con respecto a la temperatura media (T_0) en la dirección del flujo de calor de GE \rightarrow X (J_+) con diferentes interfaces (ZZI y ACI). En las figuras 5.12 (a) y (b) se observa las rectificaciones térmicas para los seis sistemas híbridos, donde para las hetero-nanocintas de GE/hBN, la η disminuye dramática conforme se incrementa la temperatura media independientemente del tipo de interface, esta disminución es debido a que el flujo es afectado a altas temperaturas haciendo que ambos flujos $J_{+,-}$ sean muy similares (véanse los recuadros interiores de las figuras 5.12 (a) y (b)).

Sin embargo, la condición más óptima para obtener un η mayor en las hetero-nanocintas de GE/hBN incluye bajas temperaturas (alrededor de $\sim 100K$) y cuyos valores son de 67.8 % y 82.6 % para las interfaces ZZI y ACI, respectivamente. Además, se observa que el flujo J_- es mayor que J_+ , es decir, que el flujo térmico va preferentemente de hBN \rightarrow GE de manera que la capacidad de que los modos vibracionales puedan transmitirse en esa dirección es mucho mayor obteniéndose un flujo de $0.6\mu W$ a $100K$ para ambas interfaces, resultados similares fueron ya reportados en la literatura [13, 30]. Vale la pena agregar que esos reportes mencionan que la aparición de η se debe también a la asimetría en la dispersión inelástica (procesos *Umklapp*) causada por la falta de acople de los estados vibracionales a través de la interface de GE/hBN [13], y por supuesto con el incremento de la temperatura media esta

asimetría al igual que la η se debilitan lentamente por el aporte de los modos vibraciones de frecuencias altas al flujo térmico en cualquier dirección.

A temperaturas bajas, pocos fonones contribuyen al transporte térmico pero cuando la temperatura media se incrementa los fonones de frecuencias altas son excitados contribuyendo al flujo de calor, este comportamiento a altas temperaturas genera una similitud en los flujos de calor ($J_+ \equiv J_-$). Además, los fonones de frecuencias bajas (modos vibracionales *out-of-plane*) tienen una mayor probabilidad de ser transferidos a través de la interface en comparación con los fonones excitados [144]. Mientras tanto para el sistema GE/hSiC la η varía ligeramente debido a que los flujos de calor son similares a diferentes temperaturas y solo incrementan su valor levemente a altas temperaturas manteniendo la similitud en los flujos de calor. Esta similitud es debido, en primer lugar, a que la nanocinta de hSiC posee estados vibracionales del carbono análogos a la nanocinta de GE [155], que contribuyen al flujo de calor a diferentes temperaturas (véanse los recuadros interiores de las figuras 5.12 (a) y (b)), y en segundo lugar es originada por la gran diferencia en los parámetros de red entre el GE y hSiC, totalmente diferente a los sistemas GE/hBN y GE/GA. En el caso del X=GA se repite la condición que $J_- > J_+$, es decir, que el flujo de calor se transporta de mejor manera de GA \rightarrow GE. Por el contrario, para X=hSiC se observa que no existe ninguna preferencia significativa entre los flujos J_+ y J_- , posiblemente debido al acople idéntico de los átomos de C-Si y C-C en las interfaces ZZI y ACI.

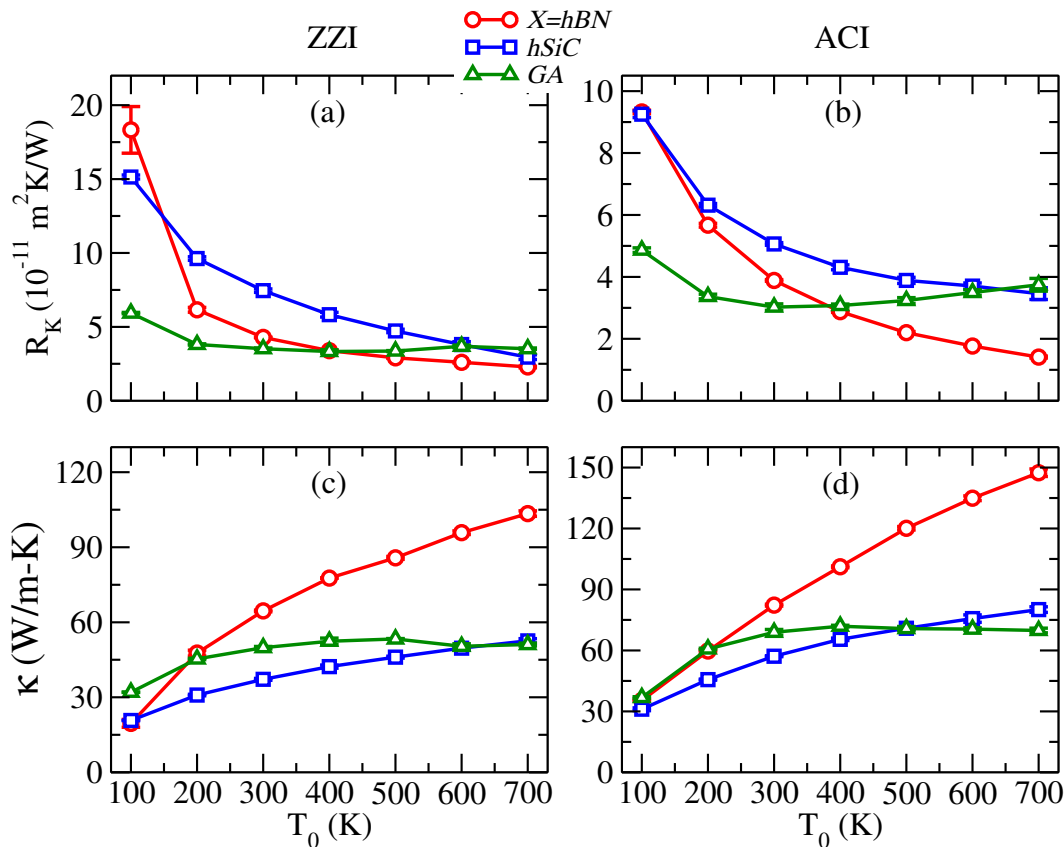


FIGURA 5.13: Variaciones de la R_K en función de la temperatura media de las hetero-nanocintas de GE/X para una interface (a) ZZI y (b) ACI, respectivamente. Variaciones de la κ versus temperatura media para una interface (c) ZZI y (d) ACI, respectivamente.

En las figuras 5.13 (a) y (b) se observan que las variaciones de la resistencia térmica interfacial, $R_K = \Delta T_{jump} \times \mathcal{A} / J_+$, donde para las hetero-nanocintas de GE/hBN y GE/hSiC la R_K disminuye a medida que la temperatura media se incrementa independientemente del tipo de interface que presentan. Estos comportamientos principalmente se atribuyen al incremento del flujo térmico J_+ conforme la temperatura media aumenta. Sin embargo, para la hetero-nanocinta de GE/hBN, se obtiene una mayor resistencia de $18.3(10^{-11} m^2 KW^{-1})$ a $100K$ para una interface ZZI y una resistencia mínima de $1.4(10^{-11} m^2 KW^{-1})$ a $700K$ para una interface ACI, para el flujo térmico en la dirección de GE→hBN. Resultados similares se reportaron en trabajos previos en sistemas como GE/hBN [151, 144], GE/SE [155], GE/MoS₂ [158], y GE/(GE con isótopo dopado) [355].

Por otra parte, la dependencia de la temperatura sobre la resistencia interfacial, $R_K(T)$, también puede explicarse mediante la DOS de fonones, donde se reportó que la superposición entre los espectros vibracionales de GE y hBN aumenta conforme se incrementa la temperatura [13, 144]. El incremento del solapamiento significa que la dispersión *Umklapp* es dominante a través de la unión de GE/hBN, la cual suministra la transmisión de fonones de frecuencias bajas en la interface [369], contribuyendo a la disminución de la resistencia térmica interfacial. Además, es de suponer que esto ocurre de manera similar con la DOS vibracionales en la hetero-nanocinta de GE y hSiC debido a que también la $R_K(T)$ disminuye de acuerdo con el incremento de la temperatura media. En contraste, la $R_K(T)$ para el sistema de GE/GA varía ligeramente con la temperatura media debido a que no hay una superposición apreciable de los espectros vibracionales entre el GE y GA a medida que aumenta la temperatura media, de acuerdo con algunos trabajos reportados [163, 370].

Por otro lado, la conductividad térmica, $\kappa(T)$, calculada a partir de la ecuación (5.6) muestra un aumento cuando la temperatura media se incrementa en la dirección del flujo J_+ (GE→X=hBN y hSiC), esto ocurre independiente del tipo de interface (véanse las figuras 5.13 (c) y (d)). Vale la pena aclarar que la $\kappa(T)$ posee contribuciones de las conductividades parciales expresadas como: $\kappa_{GE} = \frac{J_+ \times L_{GE}}{\mathcal{A} \times \Delta T_{GE}}$, $\kappa_X = \frac{J_+ \times L_X}{\mathcal{A} \times \Delta T_X}$, y de la conductancia térmica interfacial $G_K = R_K^{-1}$. Por consiguiente, si la hetero-nanocinta de GE/X tiene altas conductividades parciales y una mínima resistencia en la interface, el sistema presentará mayor conductividad térmica global. Por ejemplo, para la hetero-nanocinta de GE/hBN se tiene una κ a temperatura ambiente de $64.5(Wm^{-1}K^{-1})$ con una R_K de $4.3(10^{-11} m^2 KW^{-1})$ para una interface ZZI y una κ de $82.3(Wm^{-1}K^{-1})$ con una R_K de $3.9(10^{-11} m^2 KW^{-1})$ para una interface ACI, respectivamente. Además, se obtiene una máxima conductividad térmica a $700K$ de $103.5(Wm^{-1}K^{-1})$ y de $147.4(Wm^{-1}K^{-1})$ para una interface ZZI y ACI, respectivamente.

Sin embargo, en la hetero-nanocinta de GE/hBN, la tendencia al aumento de $\kappa(T)$ en función de la temperatura es mucho mayor que los otras hetero-nanocintas de GE/hSiC y de GE/GA, este comportamiento es observado por encima de los $200K$ debido a que la nanocinta de hBN puede aceptar mayores modos vibracionales provenientes de la nanocinta de GE que de la nanocinta de hSiC, por lo tanto, el sistema GE/hBN presenta un mayor flujo térmico y menor resistencia interfacial en la dirección J_+ . Además, conforme se incrementa la temperatura media, es de esperar que los fonones de frecuencias altas del GE (modos vibracionales *in-plane*) puedan dispersarse en la interface y algunos de ellos puedan contribuir a la conductividad parcial de κ_X , por supuesto esta característica depende de los estados vibracionales accesibles en la nanocinta de X. Mientras tanto si se considera la hetero-nanocinta de GE/GA, su conductividad global $\kappa(T)$ presenta un comportamiento distinto a temperaturas altas, debido principalmente a la influencia de su resistencia térmica

interfacial en función de la temperatura $R_K(T)$ (véanse las figuras 5.13 (a) y (b)). No obstante, la nanocinta de GA presentan una conductividad mucho menor a la del GE ($\kappa_{GA} < \kappa_{GE}$), esta diferencia de la transportabilidad de calor es causada por la conversión de la hibridización de los enlaces sp^2 en el GE a los enlaces sp^3 en el GA [162, 163, 370].

5.2.3. Efecto de la temperatura *bias*

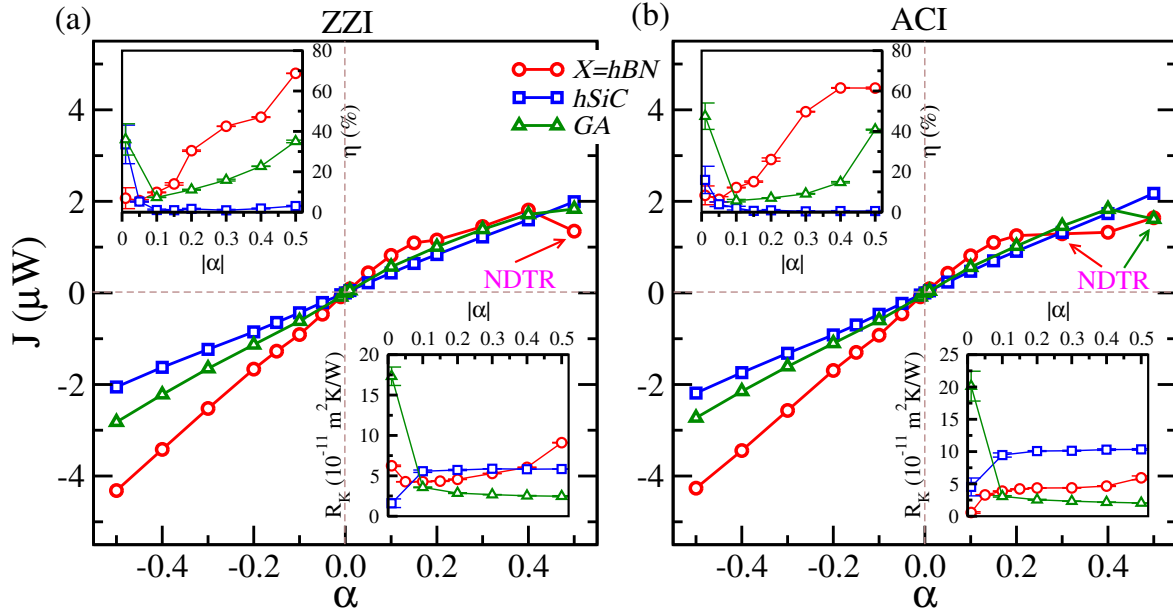


FIGURA 5.14: Curvas de flujo-bias ($J - \alpha$) para las hetero-nanocintas de GE/X con una interface (a) ZZI y (b) ACI. En los recuadros superior e inferior se observa la rectificación térmica y la resistencia térmica interfacial como función del bias a $T_0 = 300K$.

En general, para obtener una visión global del transporte térmico a temperatura ambiente, $T_0 = 300K$, de las tres hetero-nanocintas de GE/X con dos interfaces, en esta subsección se presenta el flujo de calor en función del parámetro *bias* ($\Gamma = 2 \times \alpha \times 300K$), es decir, la curva $J - \alpha$ (similar a la curva $I - V$ para el transporte electrónico). En las figuras 5.14 (a) y (b) se observa una relación lineal entre los flujos térmicos con el parámetro *bias* para valores de $\alpha < 0.2$, esta dependencia de respuesta lineal está en buena concordancia con otros estudios ya reportados [13, 371, 372, 373]. En particular, cuando se considera $\alpha < 0$ (el flujo fluye en la dirección contraria, J_-) se observa que los flujos térmicos aumentan rápidamente con respecto al *bias* en todos los casos a diferencia de $\alpha > 0$. Esta tendencia expresa que los flujos térmicos siempre fluyen preferentemente de la nanocinta de X al GE, como un efecto de la dirección de calor en las hetero-nanocintas, además, este comportamiento se observa con mayor grado en $hBN \rightarrow GE$ y en menor grado en $hSiC \rightarrow GE$.

Sin embargo, para $\alpha > 0$ y para las hetero-nanocintas de GE/hBN y GE/GA con interface ACI el transporte térmico viene a ser no lineal, encontrando un fenómeno conocido como resistencia térmica diferencial negativa (NDTR, del inglés *negative differential thermal resistance*), que aparece a medida que se aplica altas temperaturas *bias* (véanse las flechas de color en la figura 5.14 (b)), este fenómeno fue ya reportado recientemente en diversos sistemas híbridos de GE/hBN [13, 374]. Por lo tanto, las hetero-nanocintas de GE/X ($X = hBN$ y GA) se comportan como un rectificador térmico a través solo de la influencia de la temperatura

bias. En los recuadros superiores de las figuras 5.14, se muestra las rectificaciones térmicas en función del parámetro *bias*, donde se observa que la rectificación térmica, η , disminuye para valores pequeños del $bias < 0.1$ y conforme se incrementa este valor la η también aumenta para valores grandes de $|\alpha| > 0.1$. La tendencia de estos resultados independiente del tipo de interface fueron esperados, es decir, que conforme se aumenta la diferencia de los baños térmicos, $\Gamma(T)$, se genera un mayor flujo térmico, y como las hetero-nanocintas de GE/hBN y GE/GA poseen una dirección preferencial para el flujo térmico, resultado en consecuencia en una rectificación térmica mayor.

En contraste, para GE/hSiC solo se puede obtener una η considerable para $|\alpha| = 0.01$, el resto de valores tienden a cero, debido principalmente a que estos sistemas presentan un transporte térmico lineal en cualquier dirección de la temperatura *bias* (sea $\alpha > 0$ y $\alpha < 0$) sin presentar una NDTR, este comportamiento es independiente del tipo de interface. Por otra parte, la R_K es mostrada en los recuadros inferiores de las figuras 5.14 (a) y (b), donde la resistencia interfacial cambia ligeramente respecto al parámetro *bias*, en consecuencia para todos los casos la R_K mantiene un valor constante para $|\alpha| > 0.1$, con un orden de magnitud de $R_K(GE/hSiC) > R_K(GE/hBN) > R_K(GE/GA)$ a 300K, como se observa en las figuras 5.13 (a) y (b).

5.3. Rectificación térmica en uniones intra-moleculares de CNTs y SiNTs

Por el momento, se va percibiendo que el estudio del transporte térmico en sistemas de baja dimensión viene enriqueciendo la comprensión del mecanismo sobre la conducción de calor en la nanoescala. Por ejemplo, la conducción de calor en las hetero-nanocintas de las secciones anteriores demostró que el fenómeno de la rectificación térmica es muy importante para el control y manipulación de calor, es decir, en estos sistemas híbridos el flujo térmico puede fluir preferencialmente en una dirección ($X \rightarrow GE$). Además, notamos la aparición de la NDTR, cantidad adicional y necesaria que asegura el comportamiento de que el sistema híbrido es un rectificador térmico. Por otra parte, en esta sección se presenta el estudio del transporte térmico en otros sistemas de baja dimensión. Por ejemplo, transporte térmico en uniones intra-moleculares de CNTs y de nanotubos de silicio (SiNTs) de pared simple.

Vale la pena mencionar que las propiedades electrónicas de las uniones intra-moleculares de los CNTs tiene una relación cercana con sus características geométricas [375, 7, 376, 377]. Por lo tanto, es razonable que el comportamiento del transporte térmico en estas uniones intra-moleculares de los CNTs también se pueden alterar por sus características geométricas. Sin embargo, comparado con las propiedades electrónicas, esta alteración en el transporte térmico puede no tener una relación tan cercana con las conexiones geométricas locales porque está principalmente influenciado por los fonones de longitud de onda larga [378]. No obstante, el comportamiento del transporte térmico fuera del equilibrio (por ejemplo utilizando el método NEMD) de las uniones intra-moleculares de CNTs puede verse afectado por los modos vibracionales ópticos de frecuencias altas [379], que pueden reflejar la información de arreglos locales. Por lo tanto, es interesante investigar el transporte térmico fuera del equilibrio en diferentes uniones intra-moleculares.

Por otra parte, conectar dos CNTs o SiNTs de una sola pared es un problema interesante debido a que se puede realizar, en el caso de CNTs, una unión de un sistema que tiene un comportamiento semiconductor con otro que tiene un comportamiento metálico, es decir, una unión semiconductor-metal [7, 375]. Además, la conexión entre CNTs constituye un

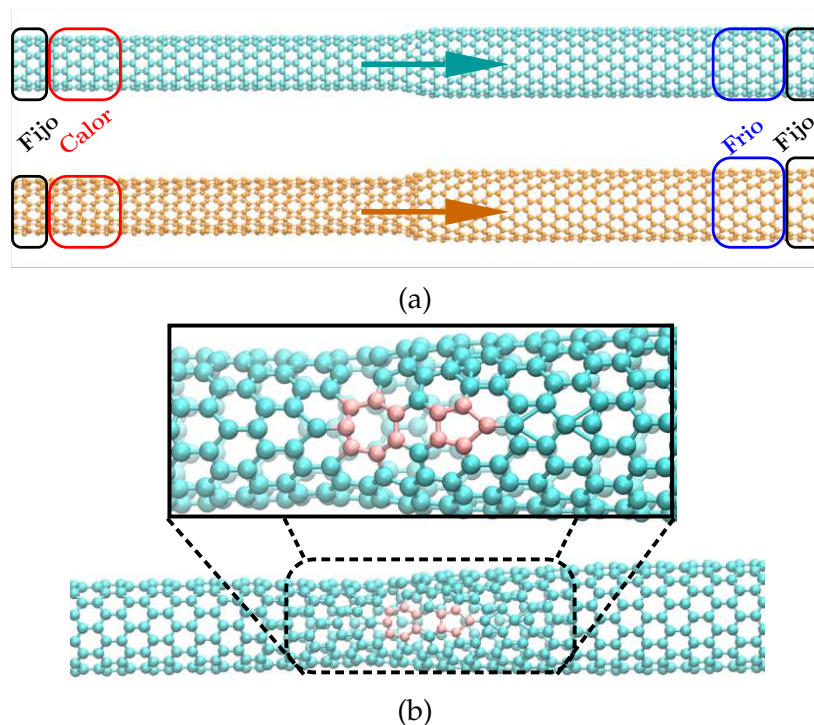


FIGURA 5.15: (a) Visualización atomística y configuración del transporte térmico de uniones intra-moleculares de CNTs y SiNTs *zigzag* (10,0)/(12,0). (b) Ampliación de la región de conexión entre dos CNTs *zigzag* (10,0) y (12,0) mediante el método de proyección, donde se muestra dos anillos en forma de un pentágono y un heptágono (átomos de carbono de color rosado).

nuevo tipo de unión molecular y esto es clave porque tanto los dispositivos electrónicos o térmicos como algunos sistemas mecánicos necesitan de múltiples terminales entre CNTs individuales, es decir, uniones moleculares tipo Y, T, X, entre otras [380]. Sin embargo, el uso de un método de proyección proporciona una estructura adecuada para la unión molecular de CNTs unidos por una región de conexión que contiene un pentágono y un par de heptágonos [375], conectando así los dos nanotubos individuales de diferentes diámetros o de diferente comportamiento. En la figura 5.15 (a) se muestra dos uniones intra-moleculares típicas (10,0)/(12,0) de CNTs y SiNTs *zigzag*, las estructuras contienen dos segmentos (10,0) y (12,0), donde las longitudes de estos segmentos son iguales y forman la longitud total L ($L_{CNTs} \sim 7,5nm$ y $L_{SiNTs} \sim 12nm$). Además, los dos segmentos logran ser conectados mediante dos anillos en forma de un heptágono y un pentágono (véase la figura 5.15 (b)), y para la unión intra-molecular de CNTs (10,0)/(12,0) se forma un sistema semiconductor-metal debido a que el CNT (10,0) *zigzag* es semiconductor y el CNT (12,0) *zigzag* es metal (porque $n=12$ es múltiplo de 3 [375]).

Ahora, las simulaciones de MD fuera del equilibrio (NEMD) para el transporte térmico clásico fueron llevadas a cabo empleando el paquete LAMMPS [318], pero antes del cálculo para el transporte, todas las estructuras fueron optimizadas mediante el método del gradiente conjugado minimizando su energía. Posteriormente en las simulaciones de MD se utilizaron condiciones de contorno libres y se han fijado los extremos de las uniones de CNTs y SiNTs, las interacciones interatómicas se establecieron empleando un potencial de muchos cuerpos propuesto por Tersoff para ambos tipos de enlace C-C y Si-Si, respectivamente [350]. La integración de las ecuaciones de movimiento fue realizada con un paso de tiempo de $1fs$, la equilibración a $T_0 = 300K$ se realizó durante $1ns$ con una colectividad

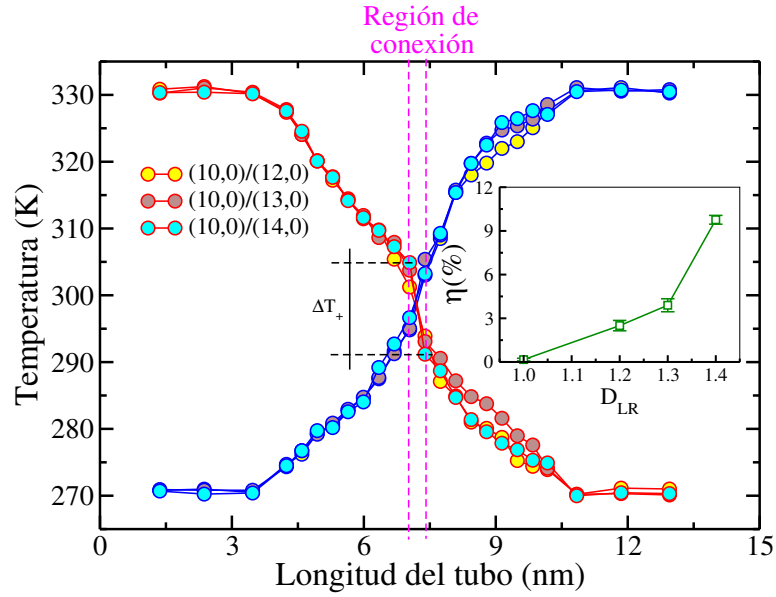


FIGURA 5.16: Perfil de temperatura y variación de la rectificación térmica (recuadro interior) de las uniones intra-moleculares de CNTs *zigzag* (10,0)/(12,0), (10,0)/(13,0), y (10,0)/(14,0), respectivamente.

NVT, también se ha aplicado un termostato Nosé-Hoover con una duración de $1ps$, donde definimos los baños térmicos del lado izquierdo (calor) y derecho (frio) como: $T_L = 270K$ y $T_R = 330K$ (con $\alpha=0.1$ y $\Gamma = 60K$). Después que la temperatura se haya estabilizado retiramos el termostato y llevamos a cabo las simulaciones de NEMD durante $10ns$.

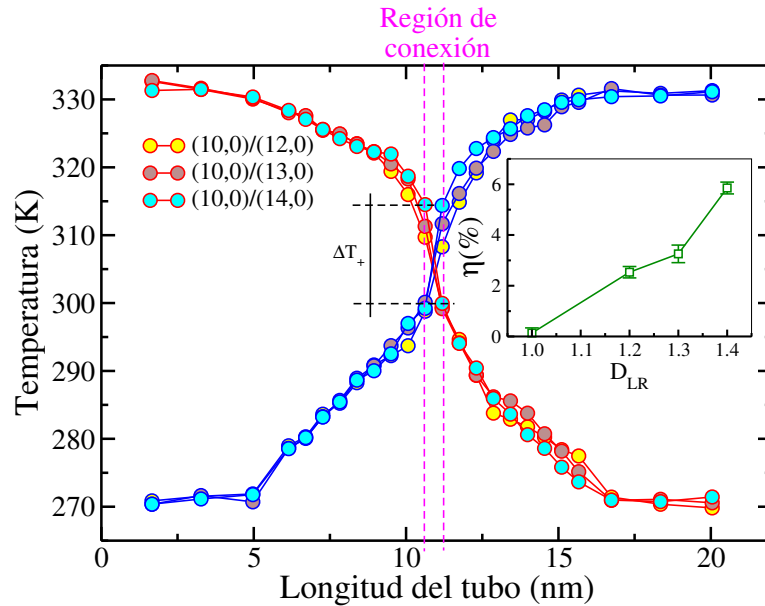


FIGURA 5.17: Perfil de temperatura y variación de la rectificación térmica (recuadro interior) de las uniones intra-moleculares de SiNTs *zigzag* (10,0)/(12,0), (10,0)/(13,0), y (10,0)/(14,0), respectivamente.

En la figura 5.16 se muestra el perfil de temperatura de las uniones intra-moleculares de

CNTs $(10,0)/(12,0)$, $(10,0)/(13,0)$, y $(10,0)/(14,0)$ para ambas direcciones del flujo térmico, J_+ (○) y J_- (○). Se puede observar que el perfil de temperatura no se altera dramáticamente, los ligeros cambios ocurren en la región de conexión del segundo CNT, este perfil es simétrico con respecto a toda la estructura híbrida. Además, en todos los casos e independiente de la dirección del flujo térmico se observa un salto de temperatura en la región de unión de los tubos consecuencia del desorden estructural que existe en la conexión entre CNTs. En el recuadro interior de la figura 5.16 se observa la rectificación térmica respecto al parámetro de asimetría tubular D_{LR} , este parámetro está definido como el cociente entre los índices quirales de los CNTs zigzag $(n,0)$ ($D_{LR} = n/10$). La rectificación térmica η muestra un incremento considerable en función de D_{LR} y para $D_{LR}=1.4$ posee un máximo valor $\eta=9.8\%$ debido a que para ese valor de η los flujos térmicos J_+ y J_- presentan una mayor diferencia. Además es esperado que para $D_{LR}=1.0$ la $\eta \rightarrow 0$ porque para ese caso el sistema de CNTs $(10,0)/(10,0)$ es simétrico.

En la figura 5.17 se muestra el perfil de temperatura y la variación de la rectificación térmica para las uniones intra-moleculares de SiNTs $(10,0)/(12,0)$, $(10,0)/(13,0)$, y $(10,0)/(14,0)$, respectivamente. En el cual se observa un salto de temperatura suave en la región de conexión, y este ΔT_+ aumenta a medida que el segundo CNT es totalmente distinto al primer CNT. En el recuadro interior se observa que la rectificación térmica posee una dependencia cuasi-lineal respecto a D_{LR} un valor máximo para el sistema $(10,0)/(14,0)$ y conforme estas uniones intra-moleculares sean con nanotubos de diámetros mayores se espera una mayor rectificación, comportamientos similares fueron ya reportados por diferentes investigadores [378, 381]. Además, la influencia del parámetro de asimetría tubular, D_{LR} , revela que si es posible modular la rectificación térmica y otras propiedades de transporte térmico, η , hallazgos similares proporcionan información importante sobre aplicaciones de sistemas híbridos en nano-dispositivos [381].

Capítulo 6

Aplicación del hBN hidrogenado como sensor ambiental del formaldehído

El formaldehído, CH_2O , es una molécula orgánica común y un contaminante del aire en lugares cerrados que causa muchos efectos graves para la salud como: cefalea, náusea, tumor nasal y cáncer nasofaríngeo [382, 383]¹. Por otro lado, reportes previos de la adsorción de la molécula CH_2O en GE puro, mencionan que la CH_2O se absorbe mediante un proceso de fisisorción con una energía de adsorción pequeña, una distancia de enlace grande y una pequeña transferencia de carga, es decir, se modifica débilmente las propiedades electrónicas del GE [384, 385]. Esta debil modificación fue observado en sistemas similares como los CNTs, donde diferentes moléculas se adsorben débilmente en su superficie mediante un proceso de fisisorción [386, 177, 387].

Por otra parte, en algunos casos, se ha identificado que es posible formar enlaces químicos entre la molécula CH_2O y sustratos con defectos o con dopaje [388, 389, 390]. Una situación análoga se ha encontrado en las hBNNRs puros, donde no existe una interacción considerable con la molécula CH_2O [179]. Sin embargo, la funcionalización del hBN ha sido un tema de investigación activa en estos últimos años [391, 392, 393, 394], y una forma eficiente de aumentar la reactividad en materiales 2D es mediante la funcionalización con hidrógeno. Por ejemplo, el *bandgap* del GE se abre después de la hidrogenación, variando sus aplicaciones potenciales [395]. En particular, algunos estudios reportan la funcionalización orgánica del GA con alquino [396, 397], y con aldehídos [398].

En ese sentido, la hidrogenación de hBN puede traer nuevas e interesantes aplicaciones desde la remediación ambiental (como la captura de moléculas contaminantes) hasta los dispositivos opto-electrónicos, debido a que la energía de formación de la superficie en función del contenido de hidrógeno ha demostrado la estabilidad de la lámina cuando el sistema está completamente hidrogenado [399]. En el presente capítulo se aborda el estudio del proceso de quimisorción de la molécula formaldehído, CH_2O , sobre la superficie del hBN hidrogenada mediante cálculos de DFT, a través de una reacción en cadena impulsada por la vacante del hidrógeno.

6.1. Metodología para el cálculo del proceso de adsorción

Vale la pena comentar que para describir la cinética del proceso de reacción, entre el sustrato y la molécula, se emplean cálculos de la trayectoria de mínima energía (MEP, del

¹Este producto debe ser considerado peligroso, ya que, además de generar irritación ocular en concentraciones entre 0.1 y 1 ppm está considerada por la IARC (del inglés, *International Agency for Research on Cancer*) en el grupo 2A de sustancias probablemente cancerígenas.

inglés *minimum energy pathway*) determinada con el método *climbing image-nudged elastic band* (CI-NEB), que se describe a continuación.

6.1.1. Método de la *nudged elastic band* (NEB)

Es de conocimiento que los átomos bajo alguna fuerza externa siempre siguen trayectorias con la energía más baja, debido a que a ellos no les interesa conocer la ruta más corta o la más larga para moverse de un lugar a otro. Además, (i) la forma en que un sistema realiza cualquier cambio en la configuración para pasar de un estado a otro y (ii) la identificación de la trayectoria de energía mínima (MEP) que el sistema toma son aspectos esenciales en el estudio de materiales [199]. En ese sentido, se utiliza el método NEB para encontrar la MEP y la barrera de energía respectiva de una reacción [400, 401]. El principio del método NEB, se puede examinar en una superficie de energía potencial (véanse las figuras 1 y 2 de la referencia [402]), donde existen dos mínimos locales identificados como estado inicial y estado final, y dos líneas están conectadas entre sí: una banda recta y la otra una banda MEP curva. El objetivo es llegar desde la línea recta a la línea MEP de la manera más eficiente posible.

Procedimiento del método NEB

- § **Estado inicial y final.**-Primero, el estado inicial y final de interés deben identificarse mediante las relajaciones electrónica e iónica habituales en cálculos DFT. En estas dos configuraciones, las energías son mínimas y las fuerzas son todas nulas, es decir, las primeras derivadas de la energía son ceros.
- § **Banda inicial.**-Como el MEP se ubica en algún lugar entre los estados inicial y final, primero se traza una banda recta entre los dos estados como ruta de prueba y se selecciona varios puntos (imágenes) en esa ruta a distancias iguales como se observa en las figuras 1 y 2 de la referencia [402], donde cada imagen representa una configuración intermedia. Además, el número de imágenes depende de la complejidad (curvatura) de la ruta, para la mayoría de los casos en materiales, tres a siete imágenes pueden ser suficientes. Sin embargo, esta simple extrapolación de posiciones atómicas entre las imágenes inicial y final puede generar posiciones atómicas bastante alejadas del MEP. Luego, los átomos están influenciados por fuerzas donde la convergencia se complica, es decir, se requieren algunos ajustes manuales para acercar la imagen al MEP.
- § **Banda Nudging.**-La búsqueda del MEP se lleva a cabo moviendo o empujando (*nudging*) la banda inicial paso a paso hacia las configuraciones de fuerza cero. Para controlar el movimiento de la banda y asegurar la continuidad de la banda con el mismo espacio entre las imágenes, se aplica una fuerza de resorte ficticia en cada imagen a lo largo de la dirección paralela a la banda. Además, con esta configuración, la banda empuja la superficie de configuración hasta que cada imagen encuentre la configuración de fuerza cero.
- § **Calculo de fuerza.**-Para guiar las imágenes hacia el MEP (incluyendo los puntos *saddle*), el método NEB utiliza una proyección de fuerza. Los átomos de cada imagen en la banda inicial están obligados a moverse por la suma de dos fuerzas: fuerzas de resorte y fuerzas interatómicas. Sin embargo, para dirigir la banda hacia el MEP, solo se consideran las fuerzas de resorte proyectadas a lo largo de la banda local y las fuerzas interatómicas proyectadas perpendicularmente a la banda. Por lo tanto, al ignorar todos los demás componentes de las fuerzas, las imágenes en la línea recta se moverán hacia la línea MEP. Además, en cada configuración (banda *Nudging*), se lleva a cabo la

minimización electrónica mediante un cálculo habitual de DFT y las fuerzas en cada átomo se calculan para determinar la dirección de la menor fuerza para la siguiente configuración *Nudging*. Luego de repetir el proceso, cuando las fuerzas en cada átomo son cercanas a cero, se supone que la banda está en el MEP.

§ **método CI-NEB.**-Este método está diseñado para garantizar que una imagen esté justo en el punto *saddle* [400]. Para hacer que la imagen de mayor energía suba hasta el punto *saddle*, la fuerza verdadera después de algunos empujes a lo largo de la tangente se invierte. Por lo tanto, la *climbing image*-NEB maximiza la energía a lo largo de la banda y minimiza la energía perpendicular a la banda.

6.1.2. Detalles computacionales

Los cálculos de primeros-principios, como la energía total, se realiza utilizando el código PW_{scf} del paquete *Quantum ESPRESSO* [227], donde la energía de intercambio-correlación se describe con la aproximación de gradiente generalizada (GGA) utilizando la funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [212]. Además, se toma en cuenta las interacciones de van der Waals con las correcciones de dispersión a la energía de intercambio-correlación según lo propuesto en la funcional no local vdW-DF2 [403, 404, 405]. Los estados electrónicos se expande en ondas planas con un *cutoff* en la energía cinética de 30 *Ry* y la densidad de carga se amplía hasta 240 *Ry*. A fin de simular la interacción ion-electrón, se utiliza pseudopotenciales ultra-suave de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [406].

Sin embargo, para llevar a cabo la integración de los estados electrónicos en la zona de Brillouin (BZ), se utiliza una malla de puntos K igualmente espaciadas con un volumen de $6 \times 6 \times 1$. Asimismo, la MEP de la reacción para la extracción de hidrógeno se determina a través de los cálculos del método *climbing image-nudged elastic band* (CI-NEB) [400], implementado en el código PW_{scf} . El error permitido por la imagen adjunta a los resortes se establece en 0.05 eV/Å. En el CI-NEB, los estados estables como el estado inicial (IS) y el estado final (FS) son puntos críticos con segundas derivadas positivas y como resultado deben aparecer frecuencias positivas en la dispersión [402]. Además, dado que el estado de transición (TS) es un punto crítico inestable, al evaluar la segunda derivada en la energía, este debe ser negativo conduciendo al menos una frecuencia negativa, demostrando el hecho de que es un punto inestable [402].

6.2. Modelo estructural: *nanosheet* de hBN hidrogenado

El parámetro de red optimizado del estado fundamental del *nanosheet* de hBN es de $a=2.60$ Å, este resultado concuerda con los valores previamente publicados en la literatura [391, 392], también, para simular correctamente el sistema bi-dimensional, se utiliza un espacio vacío de ~ 22 Å, a lo largo del eje z , de esta manera se puede descartar interacciones espurias entre el sustrato, su réplica y la molécula aislada. El sustrato 2D tiende a formar una lámina con corrugación después de la hidrogenación completa (véase la visualización atómica de la figura 6.1), el sistema recupera un estado tipo-wurtzita en el que hay una distancia de enlace perpendicular entre los planos B y N de $d_{BN} = d_B - d_N = 0.52$ Å, y distancias de enlace de $d_{B-N} = 1.59$ Å, $d_{H-N} = 1.04$ Å, y $d_{H-B} = 1.20$ Å. Estos valores también concuerdan con los reportes previos [391, 392, 393].

Por otra parte, para el cálculo de la adsorción del formaldehído sobre el sustrato de *nanosheet* de hBN, se ha generado una supercelda con una periodicidad de 5×5 para evitar interacciones de largo alcance entre las moléculas del formaldehído ubicadas en el plano.

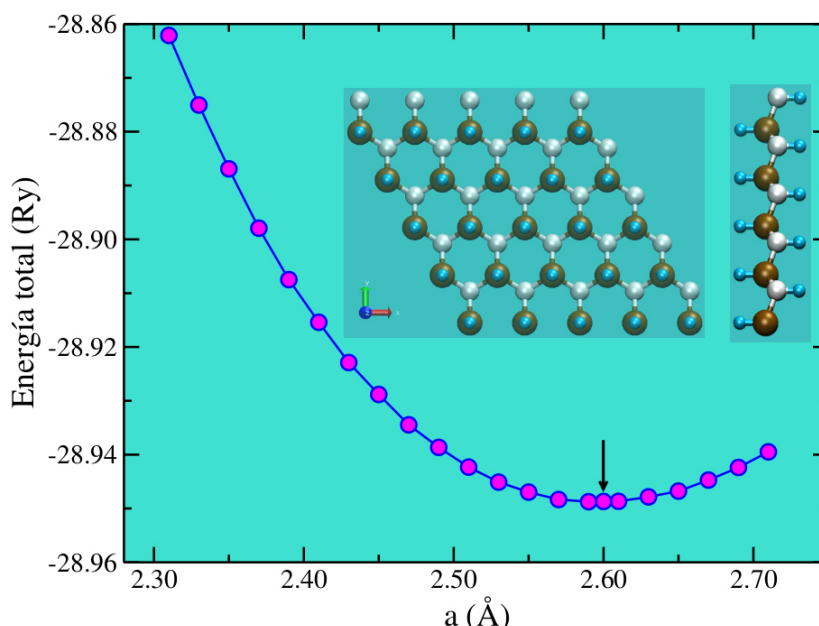


FIGURA 6.1: Optimización estructural del *nanosheet* de hBN hidrogenado, además, una vista superior y frontal de la configuración estructural del sustrato.

Para la construcción del potencial de interacción entre el sustrato con la molécula por el lado del N, la distancia O-N es fijada en cada caso desde 10 hasta ~ 1.5 Å. Las coordenadas restantes del sistema son relajadas completamente usando las condiciones descritas líneas arriba. Con respecto al lado del B, el sistema constituido por el sustrato y la molécula, se relaja completamente hasta lograr la energía mínima sin ninguna restricción.

6.3. Propiedades electrónicas del proceso de adsorción

6.3.1. Reacción auto-propagante: Quimisorción

El *nanosheet* de hBN hidrogenado posee dos lados con terminaciones diferentes de B y N, respectivamente, donde dichos sitios deben ser considerados accesibles para el proceso de adsorción del formaldehído. Además, un sustrato de este tipo completamente hidrogenado no es reactivo, debido a que todos los enlaces colgantes (*dangling bonds*) están saturados con átomos de hidrógeno. Sin embargo, para convertirlo en un sustrato reactivo debemos generar una vacante en estos sitios tanto de B y N eliminando un hidrógeno. Este procedimiento experimentalmente se realiza por ejemplo, con una punta de un microscopio de efecto tunel (STM) [407], o con luz UV. Una vez que se activan las terminaciones en el B o N del sustrato, se procede a estudiar la interacción del formaldehído, CH_2O , con el sustrato en dicha vacancia generada sobre el B o N, respectivamente. El mecanismo de adsorción de la molécula CH_2O en la terminación del B se da satisfactoriamente, siendo quimisorbida mediante un enlace con el oxígeno de la molécula (B-O) en el sitio de B, configuraciones de enlace similar aparecen en vacantes de hidrógeno en GA [396, 398], silicano (SE hidrogenado) [408], y superficies de Si(111), y $TiO_2(101)$ [409, 410].

El proceso de adsorción de la molécula CH_2O por el lado del nitrógeno da como resultado una fisorción, donde casi no se comparte la densidad de carga entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. Para analizar el comportamiento de la interacción entre la molécula (O) y el sustrato (N), se determina la energía de adsorción en función de la distancia N-O

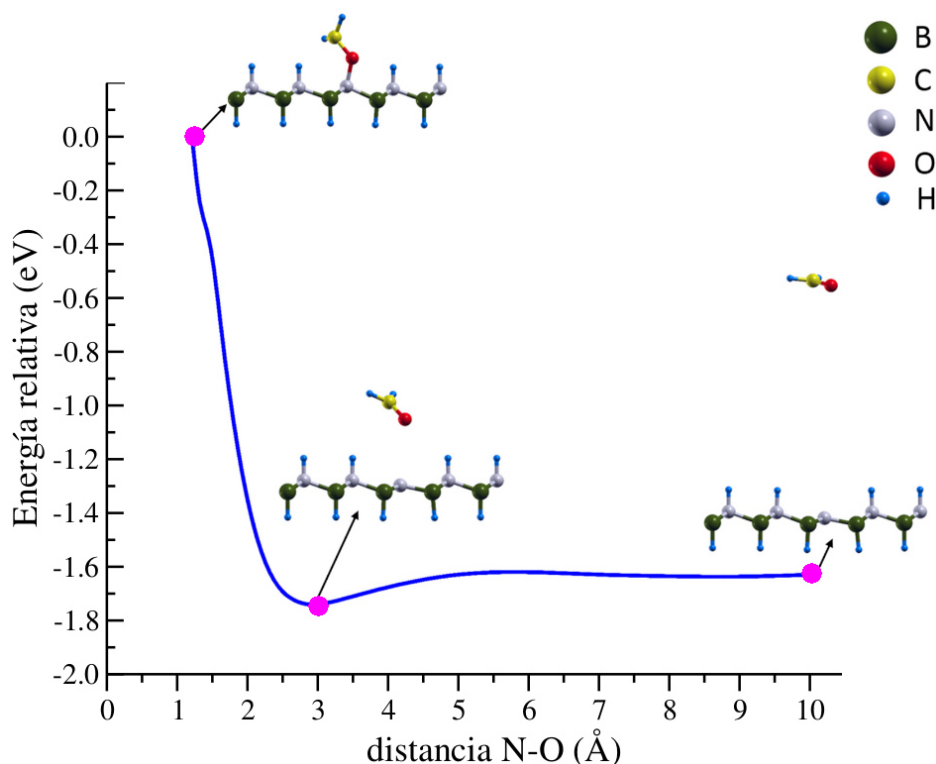


FIGURA 6.2: Energía de interacción relativa en función de la distancia entre los átomos de N y O del *nanosheet* de hBN hidrogenado y de la molécula CH_2O , respectivamente.

como se muestra en la figura 6.2. Inicialmente, se ubica la molécula lejos de la superficie y luego se acerca suavemente al sustrato. hasta una distancia N-O de 1.4 Å, cerca de la longitud del enlace simple N-O. En la figura 6.2 se observa que cuando la molécula está lejos del sustrato no hay interacción entre ellos. Sin embargo, al acercar la molécula al sustrato a ~5 Å, comienza a aparecer una interacción de largo alcance (se describe correctamente porque se incluye las interacciones vdW con corrección de dispersión en nuestros cálculos). Además, a ~3.1 Å, hay un mínimo local en la curva que indica un estado físiorbido. Vale la pena mencionar que cuando la molécula y el sustrato se encuentran a ~1.4 Å, hay una fuerte repulsión lo que indica que la quimisorción de la molécula CH_2O en la lámina terminada en nitrógeno no es energéticamente favorable. Este hecho demuestra que el lado del nitrógeno de la lámina es bueno para adsorber débilmente la molécula, pero no es bueno para soportar una reacción auto-propagante.

Por lo tanto, ahora se evalúa la reacción auto-propagante en el lado de terminación de B del sustrato, para esto se aleja la molécula CH_2O del sustrato de hBN comenzando con una separación de ~10 Å, denominado estado de energía cero, *ZE*, (véase la figura 6.3). En el estado intermedio, *IS*, el átomo de oxígeno de la molécula CH_2O forma enlace con el átomo de B donde se generó la vacancia de hidrógeno (véase la figura 6.3). En esta configuración la molécula CH_2O satura el *dangling bond* del átomo de B, pero se transforma en un radical altamente reactivo debido a que el enlace doble C=O de la molécula está parcialmente roto. En el estado final, *FS*, un átomo de hidrógeno es abstraído por la molécula CH_2O del átomo de B vecino, dando como resultado una molécula estable y generando un nuevo *dangling bond* en la superficie (véase la figura 6.3).

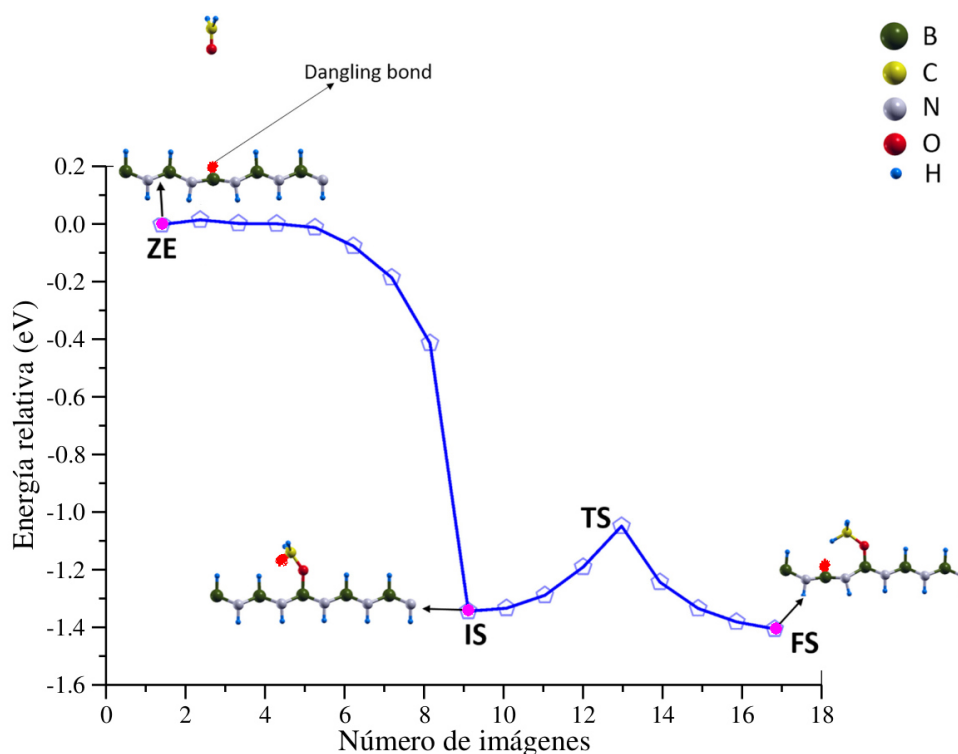


FIGURA 6.3: El MEP de la reacción de la molécula CH_2O con el sustrato de hBN hidrogenado con una vacancia de H en el átomo de B.

El MEP de la reacción se determina usando cálculos de CI-NEB, donde la primera ruta desde el *ZE* hasta el *IS* la reacción es exotérmica y no existe una barrera de energía. Por lo tanto, no es necesario proporcionar al sistema una energía externa para llegar al *IS*. Luego en el *IS*, el radical altamente reactivo disminuye la barrera de energía al tener una interacción electrostática débil con el hidrógeno del átomo de B vecino. Sin embargo, para proseguir con la reacción, el sistema debe superar una barrera de energía de $\sim 0.30\text{eV}$ para extraer el átomo de hidrógeno. Este valor es más pequeño que la energía necesaria para retornar al *ZE* de $\sim 1.36\text{eV}$, indicando que es cinéticamente favorable que la reacción continúe hacia el *FS*. En el caso del GA, reportan que esta barrera de energía es muy grande, impidiendo que la reacción prosiga [398]. Ahora, el estado final (*FS*) se caracteriza por una molécula estable adsorbida en la superficie más un nuevo *dangling bond* generado en un sitio vecino, en el que se puede unir otra molécula CH_2O para continuar con la reacción (véase la figura 6.4).

Además, dado que nuestros resultados muestran que solo la capa de átomos de B está activa para atrapar moléculas de formaldehído e incluso en una reacción en cadena, nuestros resultados se compara con cálculos previos en sistemas similares. Es adecuado comentar que el sustrato de hBN hidrogenado es un dispositivo más eficiente para atrapar formaldehído que el GA [398], que muestra barreras de abstracción de alrededor de 0.78eV . Adicionalmente, el siliceno muestra barreras de abstracción de alrededor de 0.32eV [411], lo que indica que el sustrato de hBN hidrogenado podría ser tan eficiente como el siliceno para atrapar al formaldehído.

Sin embargo, para estudiar el efecto del funcional de intercambio-correlación, se analiza los estados principales (*IS* y *FS*) de la reacción con la aproximación LDA. Los resultados de la optimización del sustrato hBN hidrogenado indican que el parámetro de red es 2.55

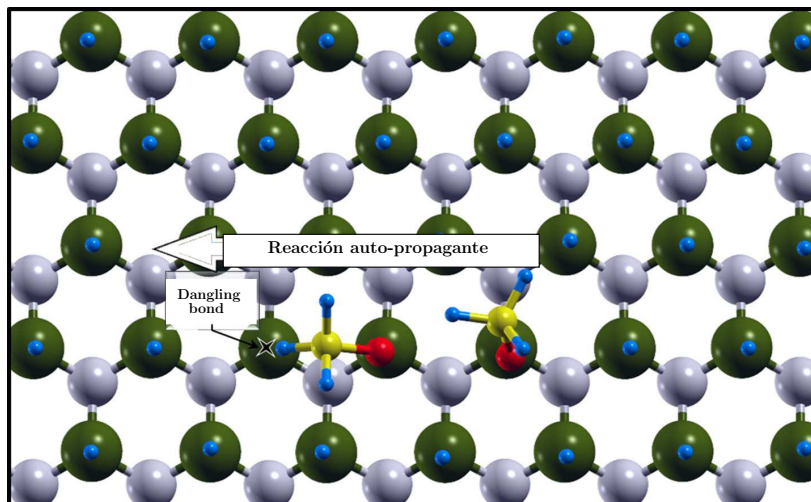


FIGURA 6.4: Diagrama esquemático de la reacción en cadena de moléculas CH_2O sobre el *nanosheet* de hBN hidrogenado.

Å, el cual es más pequeño que el obtenido con la aproximación GGA en 0.05 Å. Luego de relajar completamente la estructura atómica de los estados *IS* y *FS*, se encontraron energías de adsorción de -1.28eV y -1.40eV , cuyos valores son similares a los obtenidos con la aproximación GGA. Además, dado que la barrera de energía es de $\sim 0.3\text{eV}$, no se esperan cambios en la forma como se produce la reacción en cadena. Por lo tanto, nuestros resultados no dependen del funcional de intercambio-correlación utilizados. Por otra parte, a fin de analizar la viabilidad de la adsorción en una segunda molécula de formaldehído, se calcula la energía de adsorción expresada de la siguiente manera:

$$E_{ads} = \frac{E_{sistema} - E_{ref} - n \times E_{mol}}{n}, \quad (6.1)$$

donde $E_{sistema}$ representa la energía del sistema compuesto por la molécula quimio-absorbida en la vacante de hidrógeno sobre el sustrato de hBN en el sitio del átomo B, E_{ref} expresa la energía del sustrato con una vacante de hidrógeno en un sitio de B, E_{mol} expresa la energía de una molécula formaldehído CH_2O aislada, y n es el número de moléculas de formaldehído. Además, la energía de adsorción para una única molécula de formaldehído es de 1.42eV , mientras que, para dos de ellas, es ligeramente reducida (-1.20eV), pero aún es muy favorable.

6.3.2. DOS, PDOS, distribución de carga y densidad de espín de la reacción

En esta subsección se discute la densidad de estados electrónicos de los principales estados de reacción a lo largo del MEP con el fin de comprender el mecanismo de reacción. En la figura 6.5, se muestra la DOS total y DOS proyectada (PDOS) de los estados inicial (*ZE* o de energía cero), estado intermedio (*IS*) y estado final (*FS*). Vale la pena mencionar que para todas las gráficas, el cero corresponde a la energía de la densidad electrónica más alta ocupada. Sin embargo, los valores positivos o negativos de la DOS y PDOS corresponden a la DOS(\uparrow)/DOS(\downarrow) con espines *up/down*, respectivamente. En la figura 6.5 (a) se muestra la DOS total del estado *ZE* correspondiente al sustrato de hBN hidrogenado con una vacante de H, donde la DOS con espín *up* y espín *down* muestran características similares, excepto cerca de 3.0eV , donde se puede ver una pequeña asimetría entre la DOS(\uparrow) y DOS(\downarrow). Además, esta característica es debido al *dangling bond* localizado en la vacante de H del estado

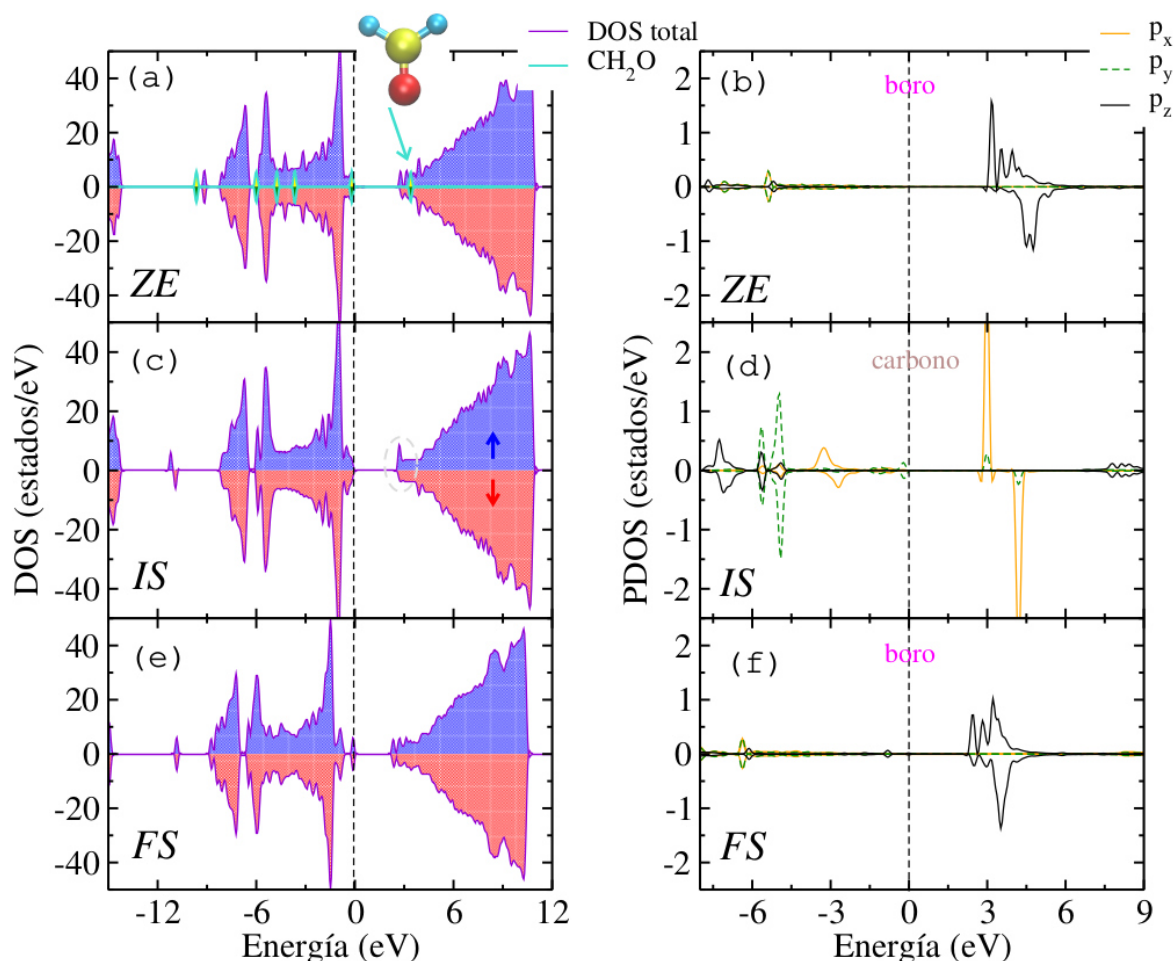


FIGURA 6.5: (a-b) DOS y PDOS con polarización de espín para el estados inicial *ZE*, con vacancia de H en el sustrato y orbitales *p* del átomo de B, respectivamente, además se muestra en (a) la DOS de la molécula formaldehído. (c-d) DOS y PDOS con polarización de espín para el estado intermedio *IS*, con la molécula adsorbida sobre el átomo de B y orbitales *p* del átomo de C de la molécula, respectivamente. (e-f) DOS y PDOS con polarización de espín para el estado final *FS*, con la nueva vacancia de H en el átomo de B vecino y sus respectivos orbitales *p* del B.

ZE [393], esa misma característica no es capaz de modificar el comportamiento aislante del sustrato.

Por otra parte, en la figura 6.5 (b) se puede observar diferencias en la PDOS entre los electrones con espín *up* y *down* del orbital *p_z* del átomo de B con la vacante de hidrógeno. Sin embargo, los orbitales *p_x* y *p_y* del átomo de B están ocupados, formando enlaces locales tipo *sp²* con los átomos de hidrógeno vecinos dentro de una red hexagonal, en contraste, los orbitales *p_z* están vacíos. No obstante, el electrón *p_z* vacío es responsable por la reactividad del *dangling bond*, porque cuando la molécula orgánica forma enlace con este átomo de B, un electrón de la molécula forma un emparejamiento con el *dangling bond* del sustrato. Es decir, luego que la molécula formaldehído interactúa con el sustrato de hBN en el sitio de B, el átomo de O de la molécula se une químicamente al átomo de B del sustrato (O-B). También es oportuno mencionar que la DOS de la molécula formaldehído presenta estados muy localizados en concordancia con reportes previos [179, 398], y como era de esperarse de una

molécula estable con presencia de un doble enlace entre C=O.

La DOS total del estado intermedio *IS* presenta solo pequeños cambios con respecto a la *ZS* (véase la figura 6.5 (c)). Por ejemplo, las asimetrías de la DOS con espín polarizado *up* y *down* cerca de 3.0eV ahora se deben principalmente a los estados del átomo de C de la molécula adsorbida debido al electrón desapareado en el radical (véase la figura 6.5 (d)). Además, durante el proceso de adsorción, el comportamiento semiconductor del sistema se mantiene, como en el caso del *nanosheet* de hBN hidrogenado puro [412]. En la figura 6.5 (e), se muestra la DOS total del estado final *FS* correspondiente a la abstracción del átomo de hidrógeno que da como resultado una molécula CH_3O estable sin un doble enlace entre C=O, diferente del formaldehído original CH_2O . Además, después de la extracción de hidrógeno, emerge un nuevo *dangling bond* en un átomo de B vecino del sustrato, como se muestra en la asimetría de la PDOS con polarización de espín y cerca de 3.0eV , esta característica es nuevamente debido al orbital p_z (véase la figura 6.5 (f)), que exhibe un comportamiento similar al estado *ZS*.

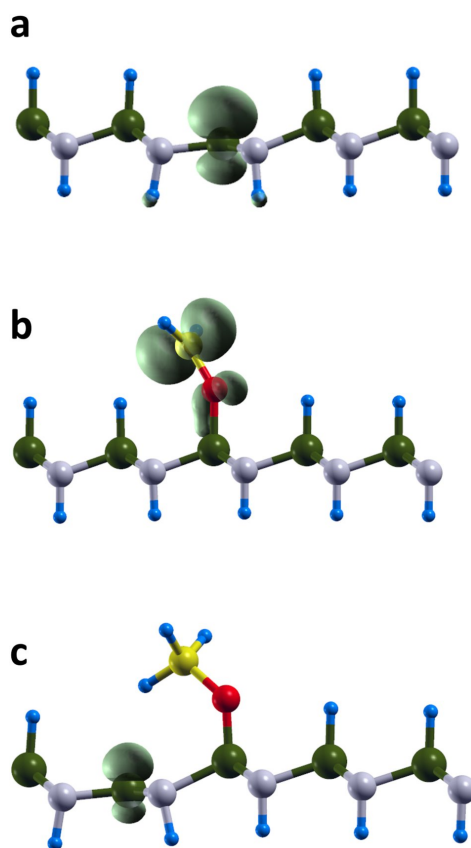


FIGURA 6.6: Distribución de la densidad de espín total para los estados de la reacción: (a) inicial *ZE*, (b) intermedio *IS*, y (c) final *FS*.

Ahora es oportuno discutir la distribución de densidad de espín en los estados *ZS*, *IS* y *FS*. En la figura 6.6 (a) se muestra la densidad de espín del *nanosheet* de hBN hidrogenado limpio con el *dangling bond* en el sitio del átomo de B debido a la vacante de H. Además, como era de esperar, la característica principal proviene del *dangling bond* en la vacante. En la figura 6.6 (b) se observa la representación de la densidad de espín de la molécula formaldehído unida al sustrato. En esta representación, la característica más prominente en la distribución de la densidad de espín se encuentra en el átomo de C de la molécula, debido a su electrón no apareado consecuencia de la ruptura del doble enlace C=O existente en la

molécula CH_2O aislada. Este carácter reactivo de la molécula hace que el sistema sea inestable al tratar de abstraer un átomo de hidrógeno vecino de otro sitio de boro para formar un emparejamiento estable de electrones (molécula CH_3O). Finalmente, en la figura 6.6 (c) se muestra la distribución de densidad de espín del estado final FS , donde claramente se puede observar en esa representación el *dangling bond* en la nueva vacante de H, donde se puede unir una nueva molécula CH_2O y así por delante generar una reacción en cadena.

6.3.3. Transferencia de carga durante la reacción

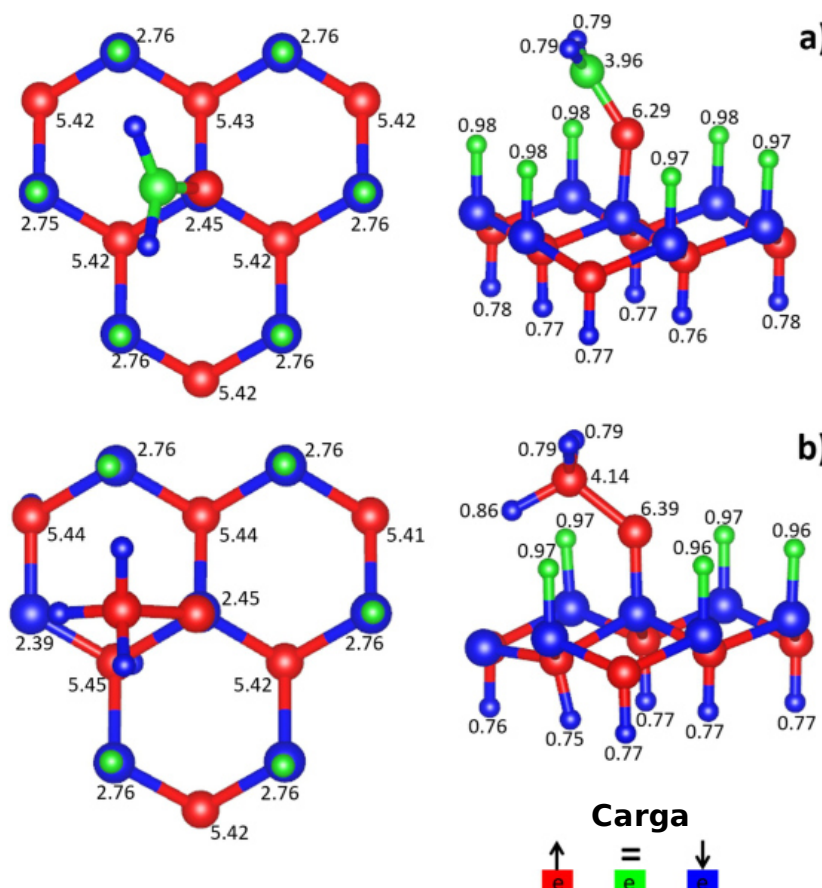


FIGURA 6.7: Cargas de Lowdin alrededor de la zona de reacción de los estados: (a) IS y (b) FS . El código de color **RGB** se utiliza para indicar la carga incrementada, neutra, y disminuida, respectivamente.

Para tener una mejor perspectiva de la transferencia de carga durante la reacción, se puede determinar las cargas de Lowdin [413], como se muestra en la figura 6.7 para los estados intermedio y final. Vale la pena aclarar que en este esquema se utiliza el código de color **RGB** (del inglés *Red Green Blue*), donde el código **R** significa aumento de carga, **G** es para átomos neutros casi sin cambio, y el código **B** significa disminución de carga. Por lo tanto, está claro que los átomos de B y H inferior dan carga a los átomos de N, debido a la diferencia en la electronegatividad, además, se puede observar que la carga de los hidrógenos unida a los átomos de B casi no tiene cambios en la carga, ya que los átomos de H y B tienen electronegatividades similares.

Sin embargo, al concentrarse en la subunidad C-O-B del emparejamiento de la molécula CH_2O con el sustrato del estado intermedio IS se observa que el átomo de O también

adquiere carga de sus vecinos más cercanos, como los átomos de B y C. En el sustrato, este átomo de B tiene la carga más baja entre todos los átomos de B, además, el átomo de C conserva casi toda su carga, pero los átomos de H de la molécula unidos al C presentan una reducción de sus cargas (véase la figura 6.7 (a)). Ahora en el estado final FS , también hay un reordenamiento de carga en la subunidad de C-O-B, donde los átomos de C y O ganan carga. El átomo de O está extrayendo la carga del átomo de B, mientras que el átomo de C está ganando algo de la carga del átomo extra de H que se ha extraído del sustrato (véase la figura 6.7 (b)). Adicionalmente, el sitio del átomo de B, desde donde se extrajo el H, tiene la carga más baja. Vale la pena mencionar que estas descripciones de la transferencia de carga concuerdan con el proceso de adsorción descrito con las DOS y PDOS para los estados IS y FS , respectivamente.

6.4. DOS y PDOS de la reacción del CO_2 sobre hBN hidrogenado

Con el objetivo de determinar si el *nanosheet* de hBN hidrogenado es un candidato idónea como sensor y adsorbente de moléculas, se analiza el proceso de adsorción con la molécula dióxido de carbono, CO_2 , debido a que esta molécula es un contribuyente dominante al efecto invernadero que conduce al cambio climático y al calentamiento global. Actualmente, un desafío importante para la captura de moléculas contaminantes y tóxicas es buscar materiales que posean un alto rendimiento (no solo a temperatura ambiente si no también a altas temperaturas) [114, 113, 17], alta selectividad, bajo costo y también fácil regeneración, es decir, se requiere una etapa de regeneración en el proceso de adsorción/desorción de CO_2 que generalmente requiere alta temperatura para liberar el CO_2 , por lo que el hBN y GE puros o funcionalizados son candidatos adecuados para dicha tarea [414, 415, 416].

Vale la pena comentar que todos los detalles de los cálculos fueron similares al caso de la molécula formaldehído, por ejemplo, la estructura del *nanosheet* fue optimizada completamente usando la aproximación GGA con la funcional de intercambio-correlación PBE y considerando interacciones de van der Waals mediante la funcional vdW-DF2. No obstante, la estructura optimizada fue una supercelda de 3×3 en el plano XY bi-dimensional, y en el eje Z donde se encuentra la molécula se dejó un vacío de $\sim 22 \text{ \AA}$, para descartar interacciones espurias con su réplica. Por otro lado, la estructura de hBN completamente hidrogenado optimizada es una lámina corrugada que posee dos terminaciones (B y N), en la presente sección se utiliza solo la terminación en el átomo de B generando una vacancia de H para el proceso de adsorción. El mecanismo de adsorción de la molécula CO_2 sobre el sustrato procede en dos etapas: el estado inicial o de energía cero (ZE) donde la molécula se encuentra separada del sustrato a una distancia de $\sim 10 \text{ \AA}$, y el otro estado intermedio donde el átomo de oxígeno de la molécula forma un ligero enlace con el átomo de B del sustrato donde se genera la vacancia de H. En contraste, el proceso de adsorción del CO_2 con una reacción auto-propagante no es favorable en comparación con moléculas de CH_2O debido a la débil adsorción obtenida sobre el sustrato.

Sin embargo, en la figura 6.8 se muestra la DOS y la PDOS de los estados inicial (ZE) e intermedio (IS), donde el cero en la energía corresponde al nivel más alto ocupado de la densidad electrónica con polarización de espín. La DOS para el estado ZE muestra una diferencia marcada entre $DOS(\uparrow/\downarrow)$ cerca de 3.0 eV , esta diferencia es debido al *dangling bond* generado por la vacante de H (véase la figura 6.8 (a)), además, el carácter aislante se mantiene en todo el sistema del hBN más la molécula, también es preciso observar que la DOS de la molécula CO_2 presenta estados localizados típicos de moléculas. Por otra parte, la

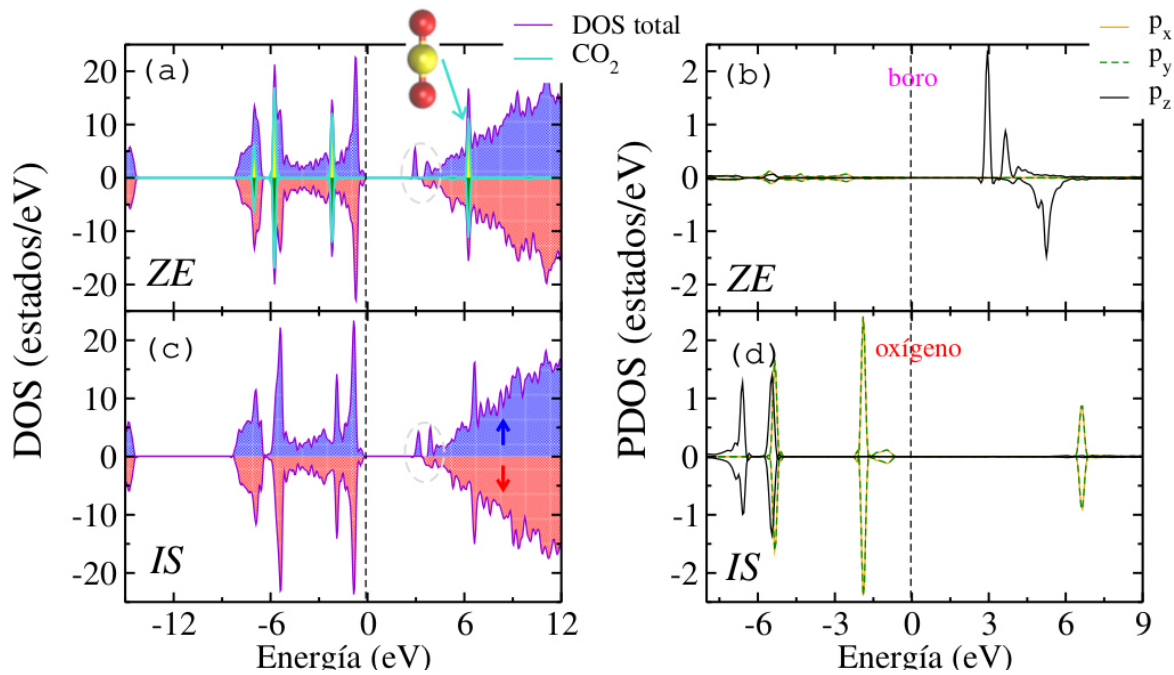


FIGURA 6.8: (a-b) DOS y PDOS con polarización de espín para el estado inicial *ZE*, con vacancia de H en el sustrato y orbitales *p* del átomo de B, respectivamente. Además se muestra la DOS de la molécula dióxido de carbono. (c-d) DOS y PDOS con polarización de espín para el estado intermedio *IS*, con la molécula adsorbida sobre el átomo de B y orbitales *p* del átomo de O de la molécula, respectivamente.

PDOS(\uparrow/\downarrow) del átomo de B con vacante de hidrógeno nos indica un sitio reactivo representados en los orbitales p_z , donde interactúa la molécula CO_2 con el sustrato hBN hidrogenado (véase la figura 6.8 (b)).

En la figura 6.8 (c), la DOS total del estado intermedio *IS*, presenta una diferencia mayor en la DOS(\uparrow/\downarrow) que el estado inicial *ZE* alrededor de 3.0eV debido en esta ocasión a la fisisorción observada entre la molécula CO_2 y el sustrato, utilizando la ecuación (6.1) la energía de adsorción es de $\sim 0.3\text{eV}$, mucho menor que obtenida con la molécula CH_2O . En este caso, el doble enlace existente entre C=O para la molécula CO_2 aislada y fisisorbida se mantienen muy próximos. En contraste, para la molécula CH_2O aislada y quimisorbida fue de $d_{C=O}=1.21$ y $d_{C=O}^{IS}=1.30$ Å, respectivamente. Esto sugiere que las interacciones entre el nanosheet de hBN y el CO_2 son muy débiles debido a los orbitales *p* ocupados del átomo de O de la molécula (véase la figura 6.8 (d)). En sistemas similares se reportaron la deficiente formación de fuertes interacciones con el CO_2 [414, 416], además, el proceso de quimisorción no es favorable porque el CO_2 es un ácido de Lewis y prefiere aceptar en lugar de donar electrones durante la reacción [414]. Otros trabajos reportan que es posible romper el doble enlace del CO_2 (7.7eV) mediante la presencia de vacancia en el sustrato puro de hBN (catalizador), sugiriendo una ruta para superar la barrera de activación del CO_2 (generalmente requiere temperaturas altas) donde el C incorporado al sustrato defectuoso pueda eliminarse fácilmente [182].

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

7.1. Conclusiones

En la presente tesis, se ha prestado atención a cuestiones de relevancia actual expuestas en el capítulo 1 y que aborda factores específicos como son: **(i)** La influencia del dopaje de BN sobre las propiedades del transporte cuántico en CNTs *armchair* (6, 6). **(ii)** La influencia de la temperatura sobre las propiedades del transporte clásico en hetero-uniones de nanocintas tipo GE/hBN, GE/hSiC y GE/GA. **(iii)** Y la aplicación del hBN funcionalizada con hidrógeno como sensor de la molécula CH_2O , mediante el estudio de las propiedades electrónicas y capacidad de adsorción de la molécula sobre la nanoestructura. Las conclusiones de estas cuestiones se argumentan y resumen en la presente sección.

Primero, se ha estudiado, en el capítulo 4, la influencia del dopaje de BN sobre las propiedades del transporte cuántico de fonones y electrones en los CNTs *armchair* (6, 6) combinando el formalismo de las funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF) con la teoría DFTB, ambos implementados en el *software* DFTB+. La forma como afecta el dopaje en las propiedades de los hetero-nanotubos de C y BN se ha enfocado tanto en la concentración como en el patrón de distribución de dopaje. Ante todo, nuestra hipótesis establecía que los estados tipo aislante del BN y el *bandgap* debían aparecer gradualmente con la concentración de dopaje en los hetero-nanotubos debido al carácter metálico del CNT *armchair* (6, 6), independiente de algún patrón de distribución de dopaje. Sin embargo, los resultados mostraron, para el transporte fonónico, que conforme se incrementa la concentración de dopaje, los coeficientes de transmisión fonónica (Ξ_{ph}) se reducen a frecuencias altas desapareciendo los modos vibracionales del C (evidenciada en la DOS de fonones). Este comportamiento fue observado notoriamente en hetero-nanotubos de BNC dopados con un patrón aleatorio y vertical. Además, se determinó que los fonones son los principales responsables del transporte térmico en los hetero-nanotubos de BNC dopados horizontal y helicoidalmente con una conductancia térmica de fonones (\mathcal{K}_{ph}) mayor al resto de distribuciones a 300K. Respecto al transporte electrónico, los resultados mostraron que al incrementar la concentración del dopaje, los coeficientes de transmisión electrónica (Ξ_{el}) se reducen cerca de los bordes de la banda de valencia y conducción, respectivamente. Cabe mencionar que todos los hetero-nanotubos de BNC presentan un comportamiento semiconductor con un *bandgap* modulable (similar a lo reportado en la literatura), para todos los patrones de distribución de dopaje. Por otra parte, en las propiedades termoeléctricas se observó que el coeficiente Seebeck (S) se incrementa al aumentar la concentración de dopaje en los hetero-nanotubos con un patrón de distribución helicoidal conduciendo a que la ZT a 300K sea mayor que los valores correspondientes a los hetero-nanotubos con distribución horizontal y aleatoria, es decir, que los hetero-nanotubos helicoidales poseen un rendimiento eficiente del transporte termoeléctrico mayor que el resto de patrones de distribución.

Posteriormente, en el capítulo 5, se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre las propiedades del transporte térmico clásico en hetero-uniones de nanocintas coplanares mediante un estudio de dinámica molecular fuera del equilibrio (NEMD) implementados en el paquete LAMMPS. Por una parte, el efecto de la temperatura del sustrato fue realizado en hetero-nanocintas de GE/hBN con asimetría estructural depositadas en diversos sustratos. Por otra parte, la influencia de la temperatura media y temperatura *bias* fue estudiada en hetero-nanocintas de GE/hBN, GE/hSiC, y GE/GA con interface *zigzag* y *armchair*. Para este fin, nuestra hipótesis refería un comportamiento del sistema como un diodo térmico (alta rectificación térmica) debido al efecto en la interface o acoplamiento de otra estructura, para diferentes valores de la temperatura. Sin embargo, a través de los resultados hemos concluido que la asimetría estructural tipo-T genera una rectificación térmica (η) en las nanocintas puras e híbridas (hBN/GE y GE/hBN) con gran sensibilidad respecto al confinamiento lateral de fonones para el transporte térmico, este efecto de la rectificación está relacionado con los cambios en el grado de localización espacial de los modos vibracionales de alta frecuencia ($S(\omega)$). Además, se reportó la influencia de la temperatura del sustrato, donde para temperaturas bajas en el sustrato de Si(100) la influencia en la rectificación de hetero-nanocintas de hBN/GE simétricas es mayor ($\eta > 30\%$). También, el efecto que trajo consigo la deposición sobre diversos sustratos, mostró una supresión de los modos vibracionales ($\bar{S}(\omega)$) *out-of-plane* a bajas frecuencias que producen un incremento de la superposición espectral entre el espectro de potencia de los baños térmicos antes y después de invertir la temperatura *bias*. Por otra parte, para las hetero-nanocintas de GE/X (X=hBN, hSiC, GA) se observó que tanto la rectificación térmica como la resistencia térmica interfacial (R_K) se reducen con la temperatura media independientemente del tipo de interface (*zigzag* o *armchair*) debido principalmente a que el flujo térmico en ambas direcciones ($J_{+,-}$) son afectados a altas temperaturas tendiendo a que sean muy similares. Adicionalmente, la conductividad térmica (κ) global de la hetero-nanocintas de GE/hBN se incrementa con la temperatura media independiente de la interface debido a que presenta un mayor flujo térmico y menor resistencia en la interface para $T_0 > 200K$ en la dirección J_+ . El efecto de la temperatura *bias* mostró una dependencia lineal con el flujo térmico (curva $J - \alpha$), donde el calor fluye preferentemente de la nanocinta de X al GE, evidenciando también el fenómeno de la resistencia térmica diferencial negativa (NDTR) en los sistemas GE/hBN y GE/GA, este fenómeno fue recientemente reportado en materiales 2D.

Finalmente, en el capítulo 6, se han estudiado las propiedades electrónicas con polarización de espín del proceso de adsorción de la molécula formaldehído sobre un sustrato de hBN hidrogenado a través de cálculos DFT y NEB ambos implementados en el código Quantum Espresso. La búsqueda de la reacción adecuada para proceso de quimisorción se estableció en dos sitios de adsorción diferentes del sustrato como B y N con una vacancia de hidrógeno. Inicialmente nuestra hipótesis suponía una reacción ligeramente similar en los sitios atómicos de B y N con la molécula, debido a lo reportado en el GE hidrogenado. Sin embargo, en los resultados se encontró que la molécula de formaldehído solo se fisorbe en la parte superior del átomo de N siendo imposible generar una reacción química en este sitio debido a que el sistema prefiere una interacción repulsiva entre la molécula y el sustrato. En la superficie con terminación de B, la captura del formaldehído a través de una reacción en cadena iniciada por radicales fue favorable, la reacción inicia con la unión de la molécula al sustrato en el lugar donde se generó la vacante de hidrógeno rompiendo su doble enlace, luego esta molécula abstrae un átomo de hidrógeno del B vecino transformándose en una molécula estable y creando un nuevo sitio reactivo donde la próxima molécula pueda unirse. Este comportamiento energéticamente viable fue observado mediante el método NEB que describe la trayectoria de mínima energía de la reacción, donde la energía de

adsorción fue de 1.42eV para una molécula de formaldehído mostrando que el sustrato posee una gran capacidad de adsorción. La DOS total y PDOS mostraron que los responsables en esta reacción son los orbitales p_z en el átomo de B con vacancia de hidrógeno. Además, posterior a la quimisorción del formaldehído con el sustrato, el átomo de carbono de la molécula presenta orbitales p desapareados, observado en la PDOS, dando lugar a la reacción auto-propagante. Todas estas etapas del proceso de quimisorción fueron confirmadas mediante la distribución de la densidad de espín y la transferencia de cargas de Lowdin, que han ayudado a determinar en este sistema su buena capacidad como sensor ambiental.

7.2. Perspectivas

Los diferentes resultados presentados en esta tesis primeramente dependen del nivel teórico del método computacional empleado y seguidamente de las condiciones iniciales establecidas para cada hetero-estructura uni- y bi-dimensional (1D y 2D). Es por ello y con la necesidad de ampliar nuestros resultados dentro de la problemática de relevancia actual, existen cuestiones que aún exigen una mayor investigación y estudio detallado de temas específicos, por ejemplo:

La exploración de nuevos materiales de baja dimensión requiere de una mayor comprensión de las propiedades fisicoquímicas y un amplio conocimiento del mecanismo de transporte cuántico y clásico de esos sistemas 1D y 2D para identificar aplicaciones en campos específicos como la opto-electrónica.

También el diseño y modelamiento de otras hetero-estructuras hexagonales (como fosforo negro, siliceno, germaneno, borofeno, arseneno, dicalcogenuros de metales de transición, entre otros) con alta capacidad de adsorción requiere un estudio detallado para que pretenda dar viabilidad a la eliminación de diversos contaminantes.

Por lo tanto, abordar estas posibilidades en trabajos futuros precisa de diversos estudios minuciosos con el objetivo de ofrecer mejores predicciones cuantitativas.

Apéndice A

Propiedades termodinámicas de nanopartículas bi-metálicas de AlFe

Desde la pasada década, el estudio de las propiedades físicas, químicas, y la estabilidad térmica de nanopartículas (NPs) mono-, bi-, y tri-metálicas vienen también adquiriendo bastante interés, en comparación con las hetero-estructuras hexagonales 1D y 2D, debido a sus aplicaciones potenciales ya conocidas como en el área de la nanomedicina, nanocatálisis, remediación ambiental, entre otros [417, 418, 419]. En particular, como se comentó en la introducción de la presente tesis, existe diferentes nanomateriales como las NPs bi-metálicas magnéticas para abordar el problema álgido y apremiante de la remediación ambiental [418]. El uso de NPs bi-metálicas magnéticas es el más popular de los nanomateriales para tal proposito, debido a que adquieren una mayor reactividad conforme la razón superficie-volumen aumenta, es decir, el incremento de la superficie es esencial para promover una reactividad química. Además, factores adicionales como el recubrimiento y la funcionalización de estas crea una estructura *core-shell* que permite a los contaminantes en específico ser manipulables con una impresionante selectividad y alta sensibilidad [420, 421]. Incluso las NPs de tamaños pequeños presentan un único dominio magnético, que a su vez son superparamagnéticos, conduciendo a un control y posterior remoción eficaz de los contaminantes.

Sin embargo, un tema de importancia fundamental en las NPs bi- y tri-metálicas es la estabilidad, especialmente considerando la amplia variedad de métodos de síntesis físicos o químicos y que pueden producir compuestos esencialmente idénticos tanto en tamaño como en composición, pero con estructuras muy diferentes [422, 419]. Por lo tanto, la estabilidad térmica y en forma general las propiedades termodinámicas como resultado del papel de la temperatura en las estructuras y fases estables de las NPs bi-metálicas son necesarias explorarlas con diferentes métodos computacionales, ya que estas NPs bi-metálicas se utilizan durante largos periodos de tiempo en diferentes campos de aplicación como la nanomedicina o el almacenamiento de información basado en materiales magnéticos [418, 423]. Por ello, en el presente apéndice se muestra resumidamente las propiedades termodinámicas de NPs bi-metálicas de Al-Fe utilizando simulaciones atomísticas de MD con el propósito de determinar la estabilidad térmica y estructural de las NPs bi-metálicas con dos patrones de mezcla estructural tipo *core-shell* y aleatorio, considerando diferentes tamaños de las NPs.

A.1. Detalles de la simulación atomística

modelos de NPs bi-metálicas

Los modelos de las NPs mono- y bi-metálicas se muestran en la figura A.1, donde los tamaños varían con el número de partículas (55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871, 5083, 6525, y 8217 átomos). Las geometrías iniciales de las NPs mono-metálicas se construyen a partir de un bloque FCC macroscópico de cada elemento metálico. Las geometrías de

las NPs bi-metálicas se construyen mediante el reemplazo de Fe aleatoriamente y formando una capa exterior tipo *core-shell*, también se pueden crear modelos con diferentes concentraciones de átomos de Fe o diferentes espesores de la capa exterior en una estructura tipo *core-shell*.

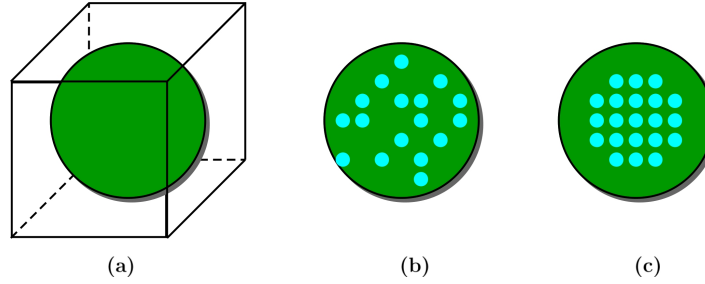


FIGURA A.1: Ilustración esquemática de modelos estructurales de las NPs: (a) generadas a partir de un sólido con estructura cúbica, (b) con patrón de mezcla aleatoria y (c) tipo *core-shell*.

Detalles computacionales

El código LAMMPS se utilizó para todas las simulaciones de MD [318], empleando un conjunto de potenciales interatómicos EAM (del inglés, *embedded atom method*) para cada elemento metálico (Ag, Au, Cu, Ni, Pd) y para Al, Fe y AlFe se utilizó el EAM-FS [424]. Las ecuaciones de movimiento Newtonianas se integraron empleando el método de Verlet con un paso de tiempo de 1 *fs*. Las simulaciones se realizan en dos pasos. El primer lugar, se realiza el proceso de calentamiento de los modelos de las NPs desde 300K a 1200K (para el Al), 1500K (para la Ag, Au, y Cu) y 2000K (para Fe, Ni, Pd, y AlFe). Estos valores están por encima de la temperatura de fusión de su contraparte macroscópica para asegurar la transición de fase de primer orden. La razón a la cual se incrementa la temperatura en este proceso es de 0.09K/ps (para el Al), 0.12K/ps (para la Ag, Au, y Cu) y 0.17K/ps (para Fe, Ni, Pd, y AlFe). En segundo lugar, partiendo con la estructura desordenada y distinta al estado inicial generada por el proceso anterior, se realiza el proceso de enfriamiento o solidificación que consiste en una caída de la temperatura hasta 300K para cada sistema, cuya razón de enfriamiento es la misma a la cual se incrementó la temperatura. En ambos procesos que fueron sometidos las NPs se consideró una colectividad (NVT) de número de partículas, volumen y temperatura constantes, en una caja de simulación demasiado grande y con condiciones de frontera periódicas.

Cantidades termo-físicas relevantes

En esta subsección se menciona algunas cantidades físicas calculadas durante los procesos de simulación que nos ayuda a determinar el comportamiento térmico de las NPs. Estas cantidades son; el calor específico (C_v), la temperatura de fusión (T_m), la función de distribución radial ($g(r)$), y el desplazamiento cuadrático medio (MSD del inglés, *mean-square displacement*):

$$C_v = \frac{(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)}{nk_B T}, \quad (\text{A.1})$$

$$T_m = T_m^{\text{bulk}} - \alpha N^{-1/3}, \quad (\text{A.2})$$

$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \cdot \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_i} n_i}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (\text{A.3})$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (|r_i(t) - r_i(0)|^2), \quad (\text{A.4})$$

A.2. Comportamiento térmico de las NPs en procesos de fusión y solidificación

A.2.1. NPs mono-metálicas: Al, Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pd

Las NPs o *cluster*, como agregados de átomos o moléculas, pueden constar de átomos idénticos o de dos o más especies diferentes. Además, estos sistemas se pueden observar y estudiar en diversos medios como; en los haces moleculares, la fase de vapor, las suspensiones coloidales y también en forma aislada en matrices inertes o sobre superficies [425, 426, 427]. Sin embargo, ya es conocido que una de las razones importantes para conocer el comportamiento de las NPs es la dependencia de sus propiedades fisico-químicas con el tamaño [428], tal como su estructura. Por lo tanto, la forma geométrica como la estabilidad energética y térmica de las NPs pueden cambiar drásticamente con el tamaño. Además, es ya de conocimiento que los grupos de gases nobles y de metales alcalinos, con tamaños de hasta miles de átomos de Cu y Ag, se ajustan al modelo de **jellium** en el sentido de que ciertas nuclearidades son relativamente estables (denominados números o tamaños mágicos). Es decir, la tendencia en la estabilidad de las NPs son función de su nuclearidad evidenciados en los datos espectrales de masa [429, 417], este comportamiento es debido a que las capas electrónicas han sido llenadas [427].

En contraste, los grupos de metales de transición y algunos metales del grupo principal generalmente exhiben tamaños mágicos que corresponden a aglomerados que consisten en capas poliédricas concéntricas de átomos (capas geométricas), donde la estabilidad relativa de un *cluster* cualquiera está determinado por la competencia entre el empaquetamiento atómico y los efectos de la energía superficial [425, 427]. Por otra parte, los conceptos de transiciones de fase y fases tipo sólido-líquido parecen razonablemente fáciles de definir en el límite macroscópico. Sin embargo, estas definiciones intuitivas esconden algunas dificultades sutiles al especificar la naturaleza finita de la NPs [430], y es necesario siempre revisar algunos aspectos de las transiciones de primer-orden¹, como los cambios orden-desorden o transiciones sólido-líquido, en sistemas nanoscópicos puros y aleaciones.

La primera manifestación de una transición de fase de primer-orden en un sistema macroscópico es un salto repentino en la curva calórica, $E(T)$, conocida como el calor latente. Sin embargo, varios estudios experimentales y teóricos han identificado tres consecuencias principales de una disminución del tamaño del sistema en su curva calórica [419]: (i) La transición permanece pero se desplaza, generalmente a una temperatura más baja, como resultado de que los átomos de la superficie están menos coordinados y menos unidos que átomos interiores. (ii) La transición ya no es nítida, sino que se vuelve suave y tiene lugar en un rango de temperatura finito, como consecuencia de la analidad de todas las funciones estadísticas y sus fluctuaciones. (iii) El calor latente asociado con la transición también es menor que en el límite macroscópico. Estas consecuencias se pueden observar en las figuras

¹Desde el punto de vista fundamental, las colectividades o ensambles estadísticos no son equivalentes en sistemas finitos y en sistemas cuyas dimensiones son comparables con el rango de la interacción [419].

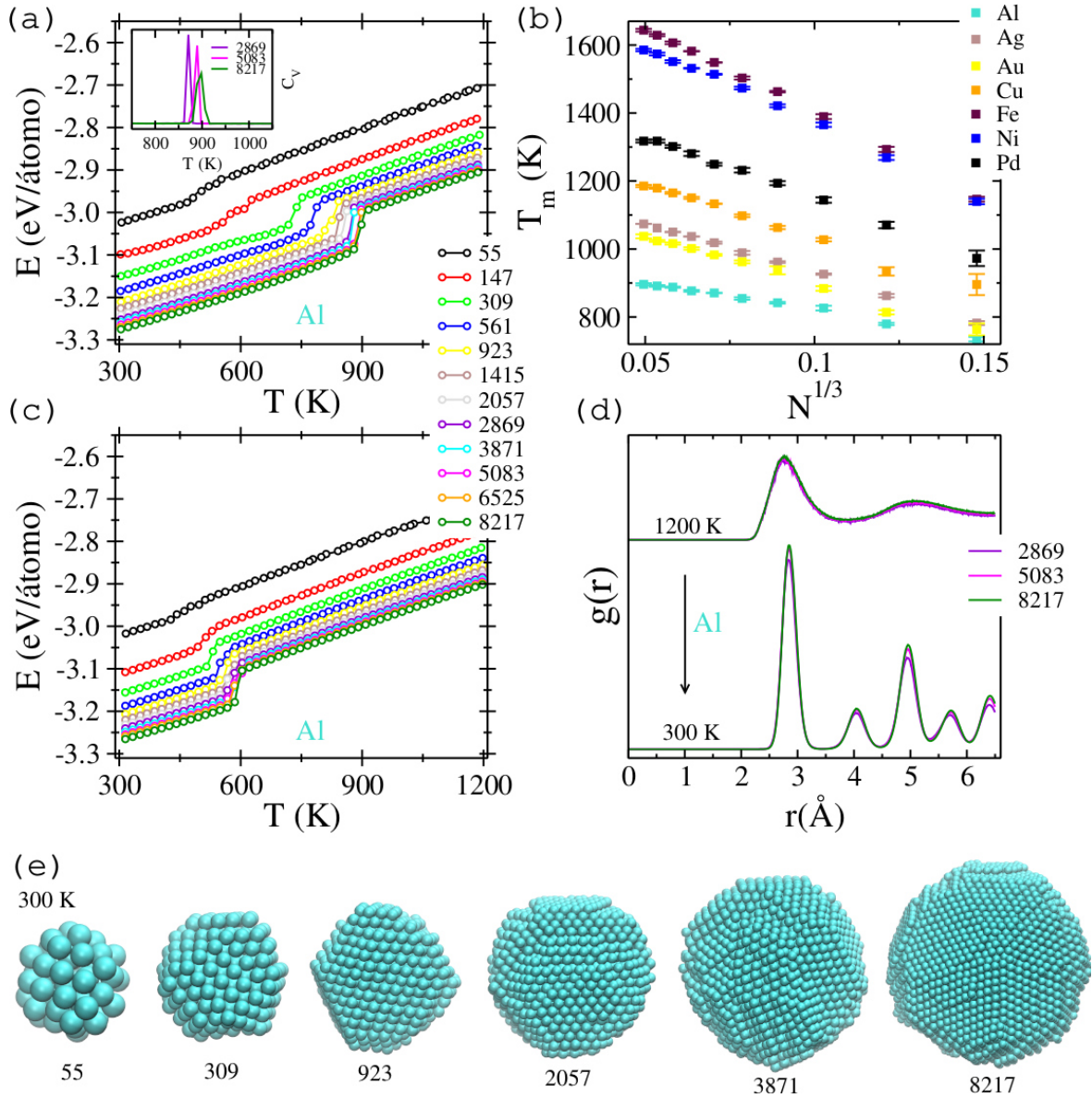


FIGURA A.2: Propiedades termodinámicas de NPs mono-metálicas sometidos a los procesos de fusión ((a) energía total versus temperatura y (b) temperatura de fusión versus tamaño de las NPs) y solidificación ((c) energía total versus temperatura y (d) $g(r)$ versus distancia interatómica). (e) Configuración atómica óptima de las NPs de Al a 300K.

A.2 (a) y (c) para los procesos de fusión y solidificación de las NPs mono-metálicas, respectivamente. Además, estos resultados corroboran lo conocido hace tiempo atrás por diferentes investigadores sobre los cambios en las propiedades termodinámicas cuando exploramos sistemas de baja dimensión.

En el caso de las transiciones de fusión (véase la figura **A.2** (a)), donde toma importancia las energías superficiales en la modificación de las propiedades del volumen o tamaño. Al respecto se del punto de fusión en estos sistemas varios investigadores propusieron modelos, y uno de ellos (la teoría de Powlow) puede predecir la dependencia entre el tamaño de la NP y su temperatura de fusión, $T_m(K)$ (véase la ecuación (**A.2**)). En dicha ecuación, N es

el número de átomos en la NP y α es el factor crítico para describir el comportamiento de fusión dependiente del tamaño. El comportamiento lineal de T_m para las NPs mono-metálicas se observa en la figura A.2 (b). Las estructuras óptimas de las NPs se observan en la figura A.2 (e) al igual que su función de distribución radial A.2 (d).

A.2.2. NPs bi-metálicas: AlFe y Al@Fe

En el escenario de NPs constituidas por dos elementos metálicos (bi-metálicas), la situación varía y una manera de adaptar las propiedades de estas NPs bi-metálicas consiste en combinar diferentes metales en una aleación, ideas similares surgieron en la nanociencia en estos años, probablemente debido a una comprensión incompleta de las propiedades de las NPs mono-metálicas puras. Por lo tanto, las NPs bi-metálicas o nanoaleaciones son importantes en diversas áreas debido a la posibilidad de ajustar o modular sus propiedades variando la composición (combinación de elementos), el tamaño y el patrón de mezcla (ordenamiento atómico).

De hecho, las nanoaleaciones pueden mostrar no solo tamaños mágicos sino también composiciones mágicas, es decir, composiciones en las que los nanocomponentes de aleación presentan una estabilidad especial. Por ello, es ambicioso explorar sistemas binarios y ternario en escalas nanoscópicas. Los tipos de estructuras de NPs bi-metálicas, en términos generales, se pueden clasificar según su patrón de mezcla (también denominado ordenamiento químico) y estructura geométrica [417]. A continuación mostramos los resultados de las propiedades termodinámicas de estas NPs de AlFe y Al@Fe.

Estructuras con patrón de mezcla: aleatoria

Estructuras con patrón de mezcla: *core-shell*

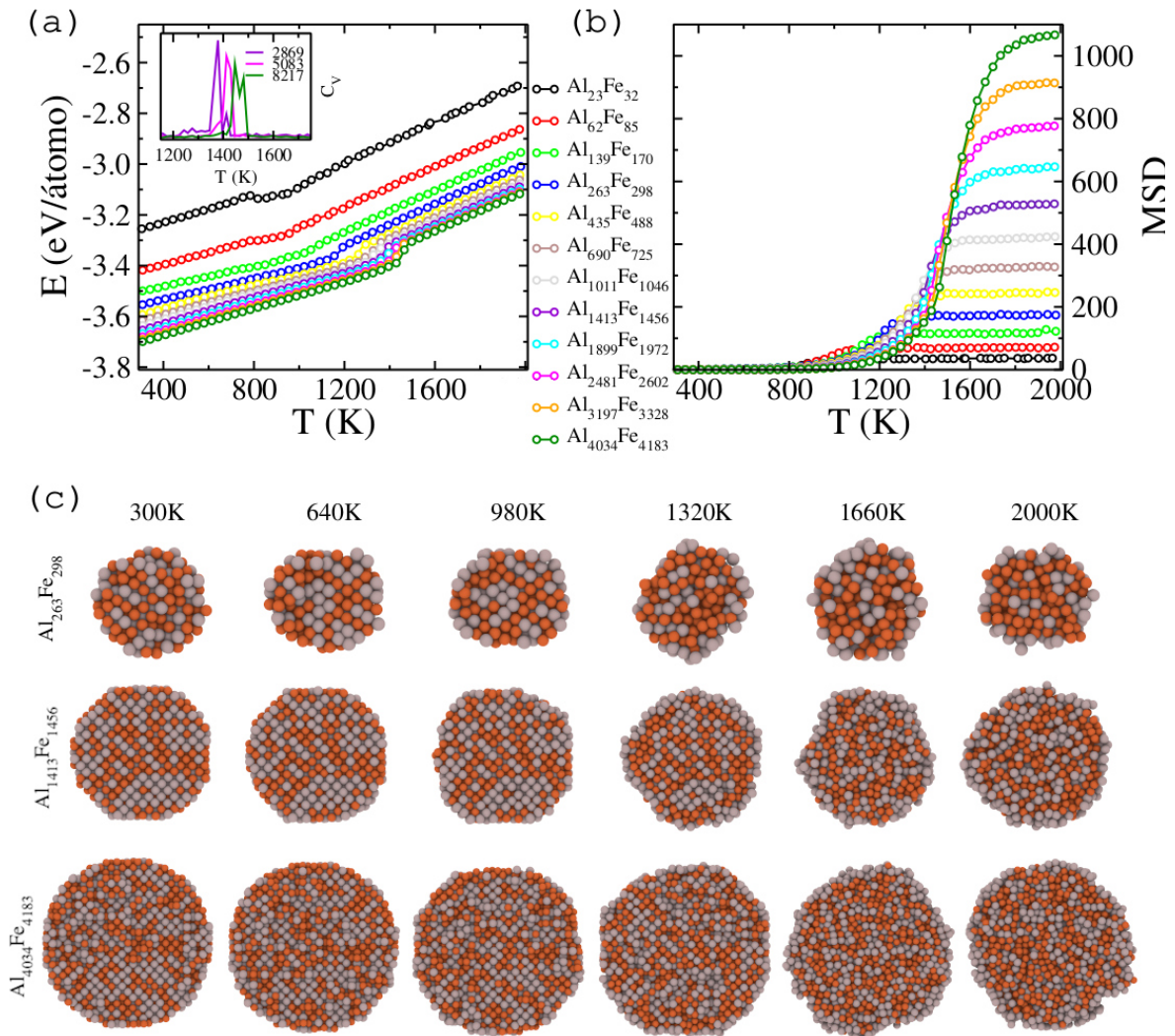


FIGURA A.3: Propiedades ((a) energía total versus temperatura y (b) MSD versus temperatura) de NPs bi-metálicas de AlFe con estructura inicial aleatoria bajo el proceso de fusión. (c) Configuración atómica de las NPs de AlFe a diferentes temperaturas.

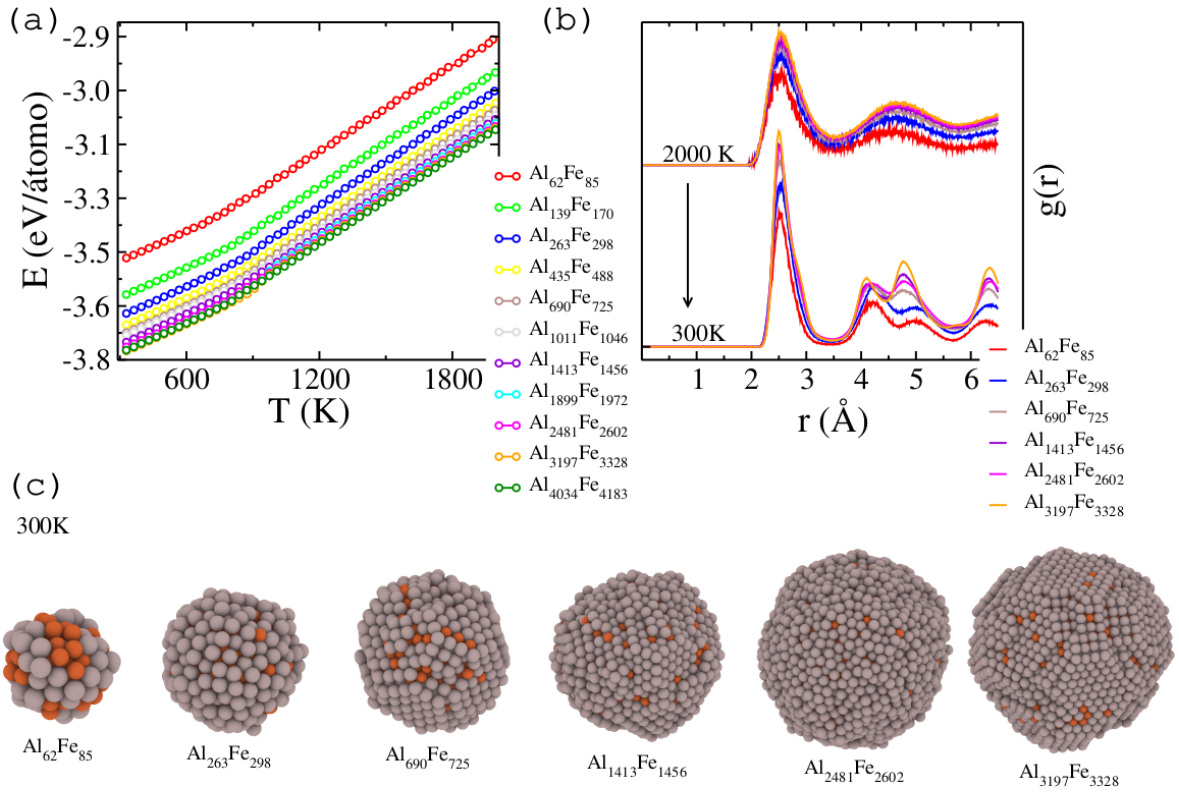


FIGURA A.4: Propiedades ((a) energía total versus temperatura y (b) $g(r)$ versus distancia interatómica) de NPs bi-metálicas de AlFe con estructura inicial aleatoria bajo el proceso de solidificación. (c) Configuración atómica óptimas de las NPs de AlFe a 300K.

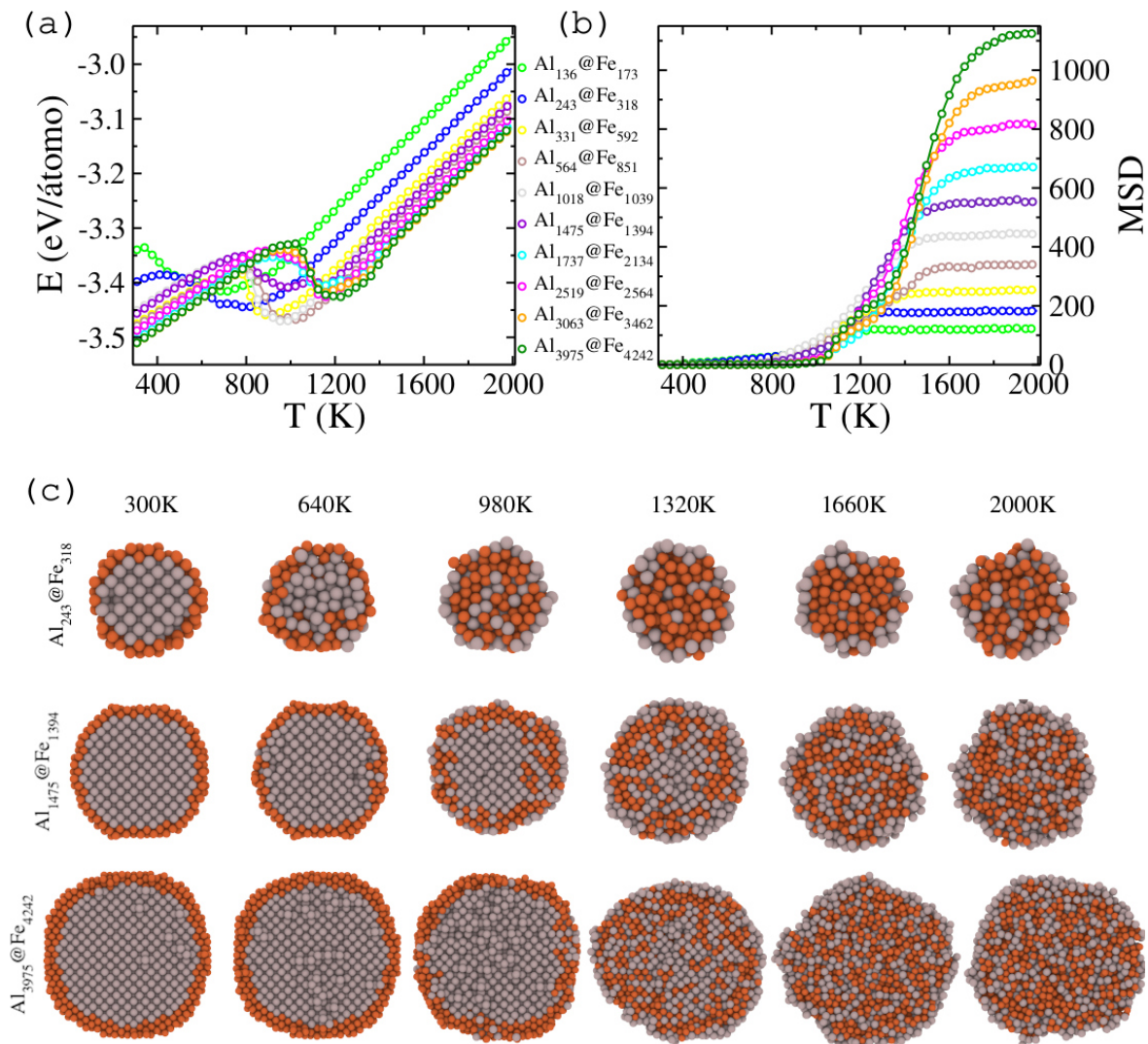


FIGURA A.5: Propiedades ((a) energía total versus temperatura y (b) MSD versus temperatura) de NPs bi-metálicas de Al@Fe con estructura inicial *core-shell* bajo el proceso de fusión. (c) Configuración atómica de las NPs de Al@Fe a diferentes temperaturas.

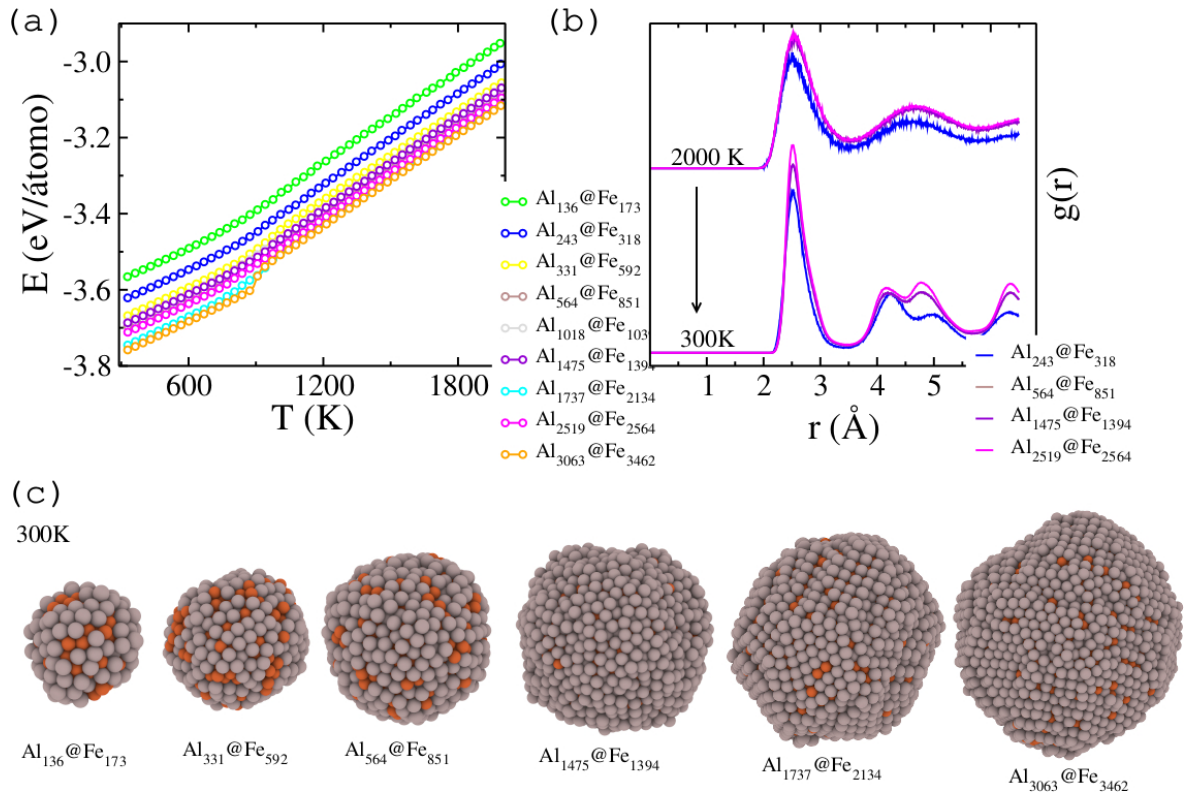


FIGURA A.6: Propiedades ((a) energía total versus temperatura y (b) $g(r)$ versus distancia interatómica) de NPs bi-metálicas de Al@Fe con estructura inicial *core-shell* bajo el proceso de solidificación. (c) Configuración atómica óptimas de las NPs de Al@Fe a 300K.

Apéndice B

Complementos de los métodos computacionales

B.1. Extensiones del método de DFT

Las modificaciones y extensiones al método DFT se realizan debido a que originalmente este método fue diseñado para ser válido principalmente para estados locales, independientes de espín, y no degenerados. Hoy en día, este método moderno basado en las ecuaciones de KS se extendió con éxito a estados semi-locales, dependientes del espín y degenerados [199]. Adicionalmente, estas extensiones han progresado constantemente con estados excitados, de temperatura finita, relativistas e incluso dependientes del tiempo. Recuerde que todos estos esquemas complejos más allá del método y técnicas adicionales de DFT exigen recursos computacionales mucho más costosos. Vale la pena enumerar algunas de estas extensiones al método DFT que actualmente son usados y desarrollados por diferentes grupos de investigación:

1. **DFT con espín polarizado.**- Inicialmente se asume que $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) = \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/2$, que es generalmente el caso en muchos sólidos. Pero en casos de sistemas de envoltura abierta, es decir, con un número impar de electrones o sólidos magnéticos (espín desapareado), se debe considerar la polarización de espín. La aproximación LSDA/GGA ahora se aplica de manera rutinaria para tener en cuenta la densidad de espín. El cálculo agrega una variable de espín a la densidad electrónica y al potencial de intercambio-correlación, de modo que las funcionales de energía dependen tanto de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, como de la densidad de espín, $\zeta(\mathbf{r}) = \zeta_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \zeta_{\downarrow}(\mathbf{r})$, considerando el número total de electrones de valencia, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$. Por lo tanto, considerar la polarización de espín incrementa el tiempo de cálculo al doble, debido a las dos iteraciones simultáneas que se tienen que realizar para cada variable de espín.
2. **DFT con ocupaciones fraccionarias.**- El esquema estándar de KS puede extenderse a los casos de ocupaciones fraccionarias. Por consiguiente, se requiere la inclusión de todos los estados propios y la asignación de la ocupancia entre 0 y 1 para cada orbital. Por lo que, la densidad electrónica se escribe en función del número de ocupación fraccionaria o entera por orbital, f_i , de la siguiente manera: $\rho(\mathbf{r}) = \sum f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$, donde se cumple que, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i f_i = N$.
3. **DFT con estados excitados.**- La extensión a los estados excitados es en principio posible ya que la diagonalización del Hamiltoniano KS puede resolver los valores propios de energía que incluyen los estados excitados completos. Por lo tanto, los estados excitados también pueden considerarse como funcionales de la densidad del estado fundamental, donde sus propiedades a menudo se interpretan convenientemente en términos de propiedades del estado fundamental. Otros métodos actuales para lidiar

con estos estados excitados son la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos dentro de la aproximación de la función de Green, DFT dependiente del tiempo, entre otros.

4. **DFT con temperatura finita.**- La mayoría de los cálculos de DFT se llevan a cabo en el estado fundamental a 0 K. Para ser realistas se necesita considerar a los sistemas a temperatura finita, y para abordar este detalle en el marco de DFT no es una tarea trivial¹. En consecuencia, se debe pensar en la minimización de la energía en términos de energía libre luego determinar la entropía del sistema (no se puede obtener de una corrida de DFT). Vale la pena aclarar que a temperaturas distintas del cero absoluto, las ocupaciones de cada orbital ya no son discontinuas. Además, se deben tener en cuenta tres tipos de contribuciones como: electrónicas, iónicas y de configuración. Adicionalmente, lo relevante de manipular la temperatura es mediante el cálculo de los fonones o las vibraciones iónicas de la red. Es decir, al desplazar los átomos de su posición de equilibrio y calcular las fuerzas sobre todos los átomos en una matriz dinámica, se pueden generar varias propiedades: entropía que conduce a la energía libre, capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica, transición de fase, factor para la difusión atómica, entre otros. Una manera de enfrentar este detalle es implementando las funcionales de energía libre de orbitales libres e introduciendo la aproximación del gradiente generalizado a temperatura finita [431].

B.2. Funciones de Green fuera del equilibrio: Ecuaciones de movimiento

En esta subsección, se continua con los fundamentos de las funciones de Green (NEGF) como parte del capítulo 3. Por lo tanto, las funciones de Green no lineales completas se denotan por G y las matrices de densidad en el tiempo $t = -\infty$, t_0 , y $t = 0$ se relacionan en el cuadro de interacción de la siguiente manera (véase la configuración esquemática para el transporte en la figura 3.3):

$$\rho(t_0) = S_0(t_0 - \infty)\rho(-\infty)S_0(-\infty, t_0), \quad (\text{B.1})$$

$$S_0(t, t') = \mathcal{T}e^{-i \int_{t'}^t V(t'')dt''}, \quad (\text{B.2})$$

$$\rho(0) = S(0, t_0)\rho(t_0)S(t_0, 0), \quad (\text{B.3})$$

$$S(t, t') = \mathcal{T}e^{-i \int_{t'}^t H_n(t'')dt''}, \quad (\text{B.4})$$

donde \mathcal{T} es el operador de orden temporal. No obstante, si solo se considera las interacciones armónicas (interacciones lineales), entonces se tiene que $H_n = 0$ para un transporte balístico.

Por otro lado, al menos existen dos formas de obtener las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green fuera del equilibrio. La primera es derivar las ecuaciones de movimiento para la función de Green ordenada temporalmente y luego generalizarla a la versión ordenada por contorno evocando el isomorfismo de la estructura de los dos conjuntos de funciones de Green [243]. Y la otra posibilidad es considerar directamente la función de Green ordenada por contorno [432]. En este caso, solo se utiliza los resultados del último

¹Nada similar a lo que se hace en dinámica molecular, que requiere una distribución de velocidades de los átomos para la temperatura en un ensamble o colectividad NVT

enfoque, donde para un transporte balístico, dicha ecuación de movimiento posee una posible solución completa y exacta². Para un caso general, la función de Green ordenada por contornos de n -puntos se puede escribir de la siguiente manera:

$$G_{j_1, j_2, \dots, j_n}^{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n} = -i \langle \mathcal{T}_\tau u_{j_1}^{\alpha_1}(\tau_1) u_{j_2}^{\alpha_2}(\tau_2) \dots u_{j_n}^{\alpha_n}(\tau_n) \rangle, \quad (\text{B.5})$$

donde j representa los grados de libertad en la región α , y τ es la variable de contorno. La función es simétrica con respecto a la permutación simultánea del triplete (α, j, τ) . Además, se observa que esa función de Green es una función analítica con variable τ , la cual varía sobre el contorno de Keldysh [249]. En otras palabras, se comienza considerando una de las funciones de correlación importantes para el transporte de calor, $G^{C,I}$. La primera derivada con respecto al segundo argumento siempre conduce a una diferenciación directa dentro del operador de orden de contorno, ya que las coordenadas de tiempo iguales conmutan,

$$\frac{\partial G_{j,l}^{C,I}(\tau, \tau')}{\partial \tau'} = -i \langle \mathcal{T}_\tau u_j^C(\tau) \dot{u}_l^I(\tau') \rangle. \quad (\text{B.6})$$

La segunda derivada es similar en este caso, ya que u^C y \dot{u}^L también conmutan al mismo tiempo. Por lo tanto, sustituyendo la ecuación de movimiento por u^L obtenemos lo siguiente:

$$\frac{\partial^2 G_{j,l}^{C,I}(\tau, \tau')}{\partial \tau'^2} = - \sum_m G_{j,m}^{C,I}(\tau, \tau') K_{ml}^I - \sum_m G_{j,m}^{C,C}(\tau, \tau') V_{ml}^{CI}. \quad (\text{B.7})$$

Y expresada en una representación matricial toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial^2 G^{C,I}(\tau, \tau')}{\partial \tau'^2} = -G^{C,I}(\tau, \tau') K^I - G^{C,C}(\tau, \tau') V^{CI}. \quad (\text{B.8})$$

Por consiguiente, para resolver esta ecuación diferencial sobre el contorno, se define la función de Green del contacto izquierdo (ordenada por el contorno), donde se debe satisfacer la expresión: $\frac{\partial^2 g^I(\tau', \tau'')}{\partial \tau'^2} + K^I g^I(\tau', \tau'')$. Luego de realizar varias operaciones para determinar $G^{C,I}$ [263, 264], se obtiene:

$$G^{C,I}(\tau, \tau'') = \int G^{C,C}(\tau, \tau') V^{CI} g^I(\tau', \tau'') d\tau', \quad (\text{B.9})$$

donde, g^I debe ser exactamente la función de Green ordenada por el contorno del contacto libre, dicha elección es consistente con la conexión adiabática [243]. Sin embargo, la función de Green ordenada por el contorno también se puede obtener mediante una expansión de perturbación del operador de evolución del cuadro de interacción (operador de matriz de dispersión) que se expresa como:

$$G_{jk}(\tau, \tau') = -i \langle \mathcal{T}_\tau u_j^{\mathcal{H}}(\tau) u_k^{\mathcal{H}}(\tau') \rangle, \quad (\text{B.10})$$

$$G_{jk}(\tau, \tau') = -i \langle \mathcal{T}_\tau u_j^{\mathcal{I}}(\tau) u_k^{\mathcal{I}}(\tau') e^{-i \int H_n^{\mathcal{I}}(\tau'') d\tau''} \rangle_0, \quad (\text{B.11})$$

donde los desplazamientos son referidos a la región central. Vale comentar que se ha dejado de lado el superíndice C por el momento para no complicar la notación. Los operadores en la ecuación (B.10) están en el cuadro de Heisenberg, mientras que en la ecuación (B.11)

²Sin embargo, hay algunas sutilezas en cuanto a cómo se pueden resolver estas ecuaciones con condiciones de contorno y/o condiciones iniciales [432]

están en el cuadro de interacción. La función de Green G_0 del transporte lineal, cuando $H_n = 0$, se puede calcular a partir de los sub-sistemas libres

$$G_0(\tau, \tau') = g^C(\tau, \tau') + \int d\tau_1 d\tau_2 g^C(\tau, \tau_1) \Sigma(\tau_1, \tau_2) G_0(\tau_2, \tau'), \quad (\text{B.12})$$

donde $\Sigma = \Sigma_I + \Sigma_D$, $\Sigma_I = V^{CI} g^I V^{IC}$, y de manera similar para Σ_D . Esta ecuación de Dyson se puede derivar considerando el primer paso del proceso de conexión adiabática, debido a que es un transporte lineal, y la auto-energía Σ es conocida de manera exacta.

Por otra parte, al expandir el exponencial en la ecuación (B.11), se obtiene una serie de potencias de interacción no lineales. La reducción en términos de la función de Green no perturbada, G_0 , recae en el hecho de que el teorema de Wick es aplicable en este caso³ [433]. El hecho de que el método de la ecuación de movimiento y la expansión de la perturbación den resultados idénticos es una confirmación de la validez del teorema de Wick. La expansión contiene diagramas de Feynman tanto conectados como desconectados. Los diagramas desconectados son constantes en el tiempo y dan lugar a un efecto de expansión térmica. Se puede mostrar que estos diagramas no contribuyen al transporte térmico, ya que son proporcionales a $\delta(\omega)$ en el dominio de frecuencias. Además, la fórmula de corriente térmica tiene un factor de ω que la hace cero. Finalmente, la parte conectada de la función de Green, G_c , satisface una ecuación similar a la de Dyson ordenada por el contorno [242, 433], que relaciona G_c y G_0 a través de una auto-energía no lineal Σ_n

$$G_c(\tau, \tau') = G_0(\tau, \tau') + \int d\tau_1 d\tau_2 G_0(\tau, \tau_1) \Sigma_n(\tau_1, \tau_2) G_c(\tau_2, \tau'), \quad (\text{B.13})$$

B.3. Potenciales interatómicos y ensambles termodinámicos en MD

Potenciales interatómicos

Los modelos de potenciales empíricos comenzaron a desarrollarse para sistemas específicos tales como moléculas orgánicas y biológicas [434, 435], para materiales con enlace iónico [436], enlace metálico [437], y enlace covalente [438]. No obstante, la precisión de las simulaciones se rige por la elección del potencial interatómico subyacente. Si bien los potenciales interatómicos se suelen parametrizar para replicar propiedades físicas de los materiales, estos pueden proporcionar información valiosa de la respuesta de los materiales a los estímulos externos, y mostrar dichos mecanismos a escalas atómicas.

La forma más común de describir las interacciones atómicas es mediante el uso de potenciales de pares, este tipo de potenciales se basan explícitamente en la distancia de separación entre dos átomos, como por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones 12-6. En el caso del potencial de Lennard-Jones, que se modela para capturar las interacciones entre los átomos de capa cerrada (por ejemplo, argón), existe un término atractivo que proviene de las interacciones inducidas dipolo-dipolo [299]. Además, se agrega un término repulsivo para tener en cuenta la interacción del intercambio electrónico [439]. Por lo tanto, el uso de potenciales de pares es típicamente exitoso para los estados gaseoso y líquido de sistemas simples, y un ejemplo claro de una curva de energía potencial se muestra en la figura B.1 (a). Generalmente, el tratamiento para materiales iónicos utilizando potenciales de pares, como Buckingham, Born-Mayer-Huggins e incluso el potencial de Coulomb, ha tenido éxito en la

³El teorema de Wick es un método usado ampliamente dentro de la teoría cuántica de campos para reducir los productos arbitrarios de los operadores a sumas de productos de pares de estos operadores. Útil en el método de funciones de Green y en consecuencia en los diagramas de Feynman.

reproducción de muchas propiedades tanto de sólidos como de líquidos [440]. Sin embargo, para materiales metálicos y covalentes se requieren potenciales interatómicos que incorporen efectos de muchos cuerpos para asegurar un adecuado campo de fuerzas.

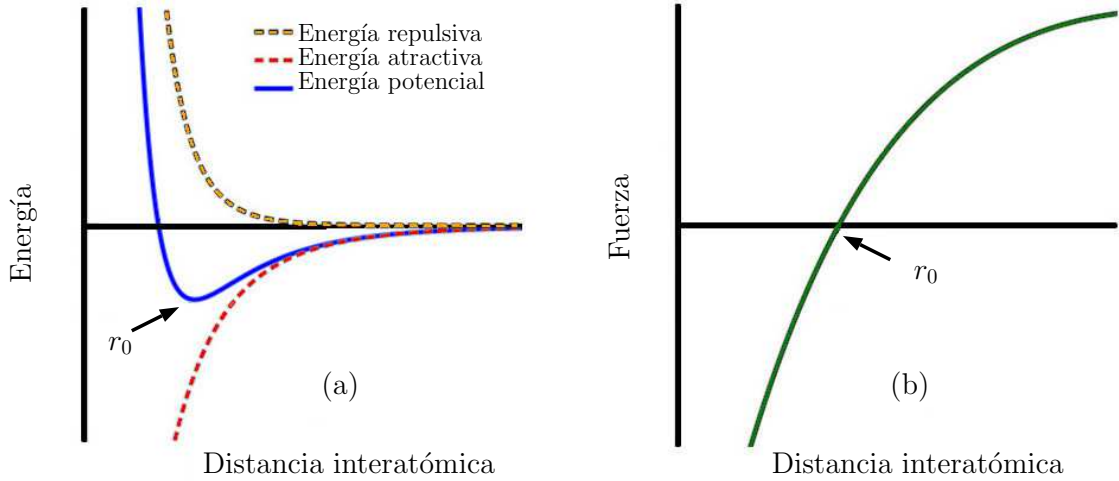


FIGURA B.1: Curvas representativas del (a) potencial interatómico y de la (b) fuerza respecto al espacio interatómico, donde r_0 es la distancia de equilibrio del sistema de partículas.

Vale la pena comentar que hubo numerosos enfoques para capturar el efecto local de muchos cuerpos tanto en metales como en semiconductores. Algunos de los más exitosos para el sistema metálico elemental y de aleación han sido, por ejemplo, el método del átomo incrustado (EAM, del inglés *Embedded Atom Method*), el método de átomo incrustado modificado (MEAM, del inglés *Modified Embedded Atom Method*), y el modelo del pegamento (*glue model*) [441, 442, 443, 444]. Además, el principio físico detrás de esta clase de potenciales subyace en que la energía potencial asociada con un átomo está relacionada con la densidad electrónica y con la energía necesaria para incrustar un ión en esa densidad. Adicionalmente, esto está directamente relacionado con la aproximación *tight-binding* en el esquema de segundos momentos. Por lo tanto, el potencial resultante es una funcional para la cual la densidad electrónica es una función de las posiciones atómicas y el término de energía de incrustación es una función de la densidad electrónica calculada. También se agrega un término para la repulsión debida al intercambio de electrones. En consecuencia, la forma funcional del potencial EAM está expresada por la ecuación (B.14) y para el potencial MEAM se incorpora a este primero la dependencia angular al término de la densidad electrónica ρ , esta incorporación es necesaria para los metales de transición de capa- f y los sólidos covalentes [442].

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) + F_i \left(\sum_{j \neq i} \rho_i(r_{ij}) \right). \quad (\text{B.14})$$

Por otra parte, para expresar explícitamente el término de la densidad electrónica en estos potenciales EAM y MEAM, se utilizaron diferentes modelos [439]. Por lo general, la función de incrustación F es no lineal y cuenta con parámetros que se utilizan para su ajuste, además la función de pares, ϕ , generalmente se expresa en términos de un exponencial.

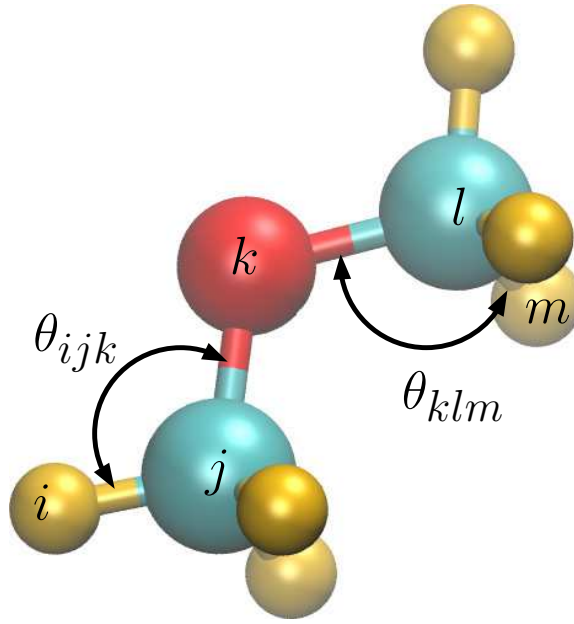


FIGURA B.2: Ilustración del entorno atómico local, donde observamos la longitud de enlace, y dependencia angular en la molécula C_2H_6O .

Similarmente al tratamiento de metales, también se desarrolló una clase de potenciales para materiales sólidos con enlaces covalentes. El cual se basa en el concepto de orden de enlace que modifica la fuerza de un enlace entre dos átomos en función del entorno de un átomo i [445]. Sin embargo, este concepto está estrechamente relacionado con la forma de determinar la densidad de electrones en los potenciales tipo EAM. Por lo tanto, podemos ver una ilustración de cómo el orden de enlace se ve directamente afectado por el entorno atómico local (véase la figura B.2). En consecuencia, para dicho objetivo el potencial adecuado es el de Tersoff [445, 446, 350, 447], el cual se viene utilizando durante la última década para tratar extensamente sólidos y nanomateriales basados en C, BN, CBN, Si, SiC y Si/C/SiC amorfo. También se ha utilizado para estudiar a los semiconductores del grupo III-V [448]. Además, el potencial de Tersoff se compone de interacciones de dos y tres cuerpos y la forma funcional del potencial de Tersoff se escribe de la siguiente manera:

$$U_{ij} = f_{cut}(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + f_{b-o}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) * f_A(r_{ij})]. \quad (B.15)$$

Las funciones f_A y f_R expresan las partes atractiva y repulsiva del potencial, y f_{cut} es la función de corte que garantiza que la fuerza sea continua y converja a cero a medida que la distancia entre los átomos se acerca a una distancia de corte determinado. Además, la función f_{b-o} representa el término de orden de enlace (*bond-order*) que modula la parte atractiva del potencial, es decir, debilita el enlace entre los pares de átomos i y j . Así mismo, esta función no solo depende de la distancia interatómica también depende del ángulo de enlace. Los parámetros A, B, λ_1 , y λ_2 de las funciones $f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r_{ij})$ y $f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\lambda_2 r_{ij})$ son determinadas desde el proceso de parametrización, que típicamente son valores a partir de los datos de cálculos de primeros principios.

Por otra parte, un aspecto adicional dentro de las simulaciones de MD es el uso de un radio de corte (*cutoff*) para los potenciales interatómicos, el cual es empleado frecuentemente. La utilidad del *cutoff* se debe al cálculo del campo de fuerzas en las simulaciones de MD, este

proceso principalmente consume la mayor parte del tiempo de cálculo. Además, el *cutoff* se elige de modo que la curva de energía potencial sea continua y las fuerzas en el mismo *cutoff* sean cero (véase la figura B.1 (b)), esto asegura que la energía se conserve en una simulación de MD aislada. Finalmente comentar que dependiendo del tipo de potencial interatómico, el *cutoff* puede variar entre 3 y 18 Å.

Ensambls termodinámicos

Los ensambles o colectividades en las simulaciones de MD ayudan a establecer condiciones termodinámicas al sistema en estudio, similarmente a cuando se realiza un experimento se establece las condiciones iniciales al sistema, y con ello los resultados se verán influenciados por dichas restricciones. Por lo tanto, en las simulaciones de MD también se puede restringir prescribiendo que ciertas variables termodinámicas o variables de estado se mantengan constantes a lo largo de la simulación. Vale la pena mencionar que todas estas restricciones se imponen en el marco de la mecánica estadística, es decir, evaluamos la función de partición correspondiente a una colectividad determinada.

Como es sabido el Hamiltoniano que describe la energía de las simulaciones de MD es la suma de la contribución de la energía cinética y la energía potencial. Por lo tanto, para una colectividad clásica de partículas de interacciones idénticas, dicho Hamiltoniano está dado por la ecuación (3.58), donde la energía potencial efectiva muestra todas las posibles permutaciones de las interacciones atómicas. Además, desde el punto de vista de la mecánica estadística, cuando se conserva el Hamiltoniano, esta colectividad se denomina microcanónica. La colectividad microcanónica NVE mantiene el número de especies, el volumen y la energía del sistema invariables con el tiempo. Inherentemente, todas las simulaciones de MD son sistemas aislados, por lo tanto, el ensamble NVE y la energía siempre debe conservarse a lo largo de una simulación. Sin embargo, otra colectividad útil es la colectividad canónica/isotérmica NVT , la cual corresponde al número constante de especies, volumen y temperatura. El enfoque más popular para implementar esta colectividad es con el uso de un termostato Nosé-Hoover [314, 315], otros son termostato de Berendsen [449], y Andersen [450]. La forma de aplicar el termostato es acoplando un depósito de energía a cierta región o regiones del sistema, de modo que la transferencia de energía entre los dos (fuente y sumidero) ocurra de una manera que se mantenga la temperatura constante. También es preciso mencionar que en el método Nosé-Hoover se realiza mediante la introducción del Hamiltoniano ficticio para el baño térmico que se rige por un parámetro de acoplamiento [451]. Luego, el Hamiltoniano para el sistema y el baño térmico se adicionan y se usan para derivar las ecuaciones de movimiento del sistema. Por otra parte, también hay otra colectividad para controlar la presión y es conocida como barostato, que se combina frecuentemente con un termostato [450]. Esta imposición corresponde a una colectividad isotérmica-isobárica NPT , donde la P indica una presión constante, y donde la presión en la caja de simulación se controla mediante la imposición de una presión externa que a su vez modifica el Hamiltoniano del sistema.

Apéndice C

scripts para los cálculos de las propiedades físicas y de transporte

El trabajo teórico-computacional presentado en esta tesis se realizó utilizando herramientas exclusivamente de libre acceso con proposito académico (siendo algunos de código abierto, *Open Source*), a continuación se presenta algunos *scripts* o archivos de control:

C.1. DFTB+: Cálculo del transporte de fonones

```

    geometry = genformat {
<<< "file.gen"
    }

transport {
    device {
        AtomRange = 1 144
    }
    contact {
        Id = "Drain"
        ShiftAccuracy = 1e-4
        atomrange = 145 336
        temperature [K] = 300.0
    }
    contact {
        Id = "Source"
        ShiftAccuracy = 1e-4
        atomrange = 337 528
        temperature [K] = 300.0
    }
}

Masses = { } #to study the influence of isotopes

Hessian {
    Cutoff = 100.0
    Type = total #or in-plane, out-of-plane
    Matrix = dftb{
        <<<hessian.out
    }
}

```

```

Analysis {
  TunnelingAndDOS{
    Verbosity = 91
    FreqRange = 1e-6 1e-2
    FreqStep = 5e-5
    Delta = 5e-4

    Region = {
      Atoms = 1:528 #projected phonon DOS
    }
  }

  Conductance{
    TempRange [K] = 1.0 802.0
    TempStep [K] = 1.0
  }
}

parseroptions = {
  WriteHSDInput = No
  WriteXMLInput = No
  parserversion = 4
}

```

C.2. LAMMPS: Cálculo para el flujo térmico

```

units      metal
boundary   p p p
atom_style atomic
read_data  file.data
mass       1 10.81
mass       2 14.00
mass       3 12.01

region wall1 block INF 28.5 INF INF INF INF units box
region hot block 28.6 44.9 INF INF INF INF units box
region tube block 45.0 105.0 INF INF INF INF units box
region cold block 105.1 120.0 INF INF INF INF units box
region wall2 block 120.1 INF INF INF INF INF units box
group wall1 region wall1
group wall2 region wall2
group cold region cold
group hot region hot
group tube region tube
group nowalls union cold tube hot

#defining regions (24 slab)
region reg1 block 30.0 34.9 INF INF INF INF units box
region reg2 block 35.0 39.9 INF INF INF INF units box

```

```
region reg3 block 40.0 44.9 INF INF INF INF units box
region reg4 block 45.0 48.2 INF INF INF INF units box
region reg5 block 48.3 51.5 INF INF INF INF units box
region reg6 block 51.6 54.8 INF INF INF INF units box
region reg7 block 54.9 58.1 INF INF INF INF units box
region reg8 block 58.2 61.4 INF INF INF INF units box
region reg9 block 61.5 64.7 INF INF INF INF units box
region reg10 block 64.8 68.0 INF INF INF INF units box
region reg11 block 68.1 71.3 INF INF INF INF units box
region reg12 block 71.4 74.6 INF INF INF INF units box
region reg13 block 74.7 77.9 INF INF INF INF units box
region reg14 block 78.0 81.2 INF INF INF INF units box
region reg15 block 81.3 84.5 INF INF INF INF units box
region reg16 block 84.6 87.8 INF INF INF INF units box
region reg17 block 87.9 91.1 INF INF INF INF units box
region reg18 block 91.2 94.4 INF INF INF INF units box
region reg19 block 94.5 97.7 INF INF INF INF units box
region reg20 block 97.8 101.0 INF INF INF INF units box
region reg21 block 101.1 105.0 INF INF INF INF units box
region reg22 block 105.1 109.7 INF INF INF INF units box
region reg23 block 109.8 114.4 INF INF INF INF units box
region reg24 block 114.5 119.0 INF INF INF INF units box
```

```
#defining groups
```

```
group reg1 region reg1
group reg2 region reg2
group reg3 region reg3
group reg4 region reg4
group reg5 region reg5
group reg6 region reg6
group reg7 region reg7
group reg8 region reg8
group reg9 region reg9
group reg10 region reg10
group reg11 region reg11
group reg12 region reg12
group reg13 region reg13
group reg14 region reg14
group reg15 region reg15
group reg16 region reg16
group reg17 region reg17
group reg18 region reg18
group reg19 region reg19
group reg20 region reg20
group reg21 region reg21
group reg22 region reg22
group reg23 region reg23
group reg24 region reg24
```

```
pair_style tersoff
```

```
pair_coeff * * BNC.tersoff B N C
```



```

neighbor      2.0 bin
neigh_modify   delay 0 every 1 check yes

velocity      nowalls create 300.0 83475683 mom yes dist gaussian
fix nvt1 nowalls nvt temp 300.0 300.0 0.5
thermo        5000
compute Ttube tube temp/region tube

thermo_style   custom step temp c_Ttube etotal vol lx ly lz press pxx pyy pzz
timestep       0.0005

log log.grap_300
reset_timestep 0
run 4000000

unfix nvt1
# Collect the data by NVE ensemble simulation
variable kb equal 1.3806504e-23
variable ev2J equal 1.60217e-19
variable ps2s equal 1.0e-12
variable An2m equal 1.0e-10

reset_timestep 0
timestep       0.0005
fix NVE tube nve
compute ke nowalls ke/atom
variable tempa atom c_ke*${ev2J}/(1.5*${kb})
fix temp_profile all ave/spatial 10 100 10000 x 0.0 4.35 v_tempa file temp.prof
fix ratehot hot nvt temp 330.0 330.0 0.5
fix ratecold cold nvt temp 270.0 270.0 0.5
thermo_style   custom step temp c_ratehot_temp c_ratecold_temp
thermo        10000
run 20000000

reset_timestep 0
timestep       0.0005
fix ratehot hot nvt temp 330.0 330.0 0.5
fix ratecold cold nvt temp 270.0 270.0 0.5
variable time equal step
variable EH equal f_ratehot
variable EC equal f_ratecold
fix E_out all print 10000 "${time} ${EH} ${EC}" file E_bath.dat title
fix etflux all ave/time 10 100 10000 v_EH v_EC file energy-flux.dat

#compute temperatures
compute 1 reg1 temp/region reg1
compute 2 reg2 temp/region reg2
compute 3 reg3 temp/region reg3
compute 4 reg4 temp/region reg4
compute 5 reg5 temp/region reg5
compute 6 reg6 temp/region reg6

```

```
compute 7 reg7 temp/region reg7
compute 8 reg8 temp/region reg8
compute 9 reg9 temp/region reg9
compute 10 reg10 temp/region reg10
compute 11 reg11 temp/region reg11
compute 12 reg12 temp/region reg12
compute 13 reg13 temp/region reg13
compute 14 reg14 temp/region reg14
compute 15 reg15 temp/region reg15
compute 16 reg16 temp/region reg16
compute 17 reg17 temp/region reg17
compute 18 reg18 temp/region reg18
compute 19 reg19 temp/region reg19
compute 20 reg20 temp/region reg20
compute 21 reg21 temp/region reg21
compute 22 reg22 temp/region reg22
compute 23 reg23 temp/region reg23
compute 24 reg24 temp/region reg24

#calculating temperature profile
fix 1 reg1 ave/time 10 100 10000 c_1 ave running file T_reg1.dat
fix 2 reg2 ave/time 10 100 10000 c_2 ave running file T_reg2.dat
fix 3 reg3 ave/time 10 100 10000 c_3 ave running file T_reg3.dat
fix 4 reg4 ave/time 10 100 10000 c_4 ave running file T_reg4.dat
fix 5 reg5 ave/time 10 100 10000 c_5 ave running file T_reg5.dat
fix 6 reg6 ave/time 10 100 10000 c_6 ave running file T_reg6.dat
fix 7 reg7 ave/time 10 100 10000 c_7 ave running file T_reg7.dat
fix 8 reg8 ave/time 10 100 10000 c_8 ave running file T_reg8.dat
fix 9 reg9 ave/time 10 100 10000 c_9 ave running file T_reg9.dat
fix 10 reg10 ave/time 10 100 10000 c_10 ave running file T_reg10.dat
fix 11 reg11 ave/time 10 100 10000 c_11 ave running file T_reg11.dat
fix 12 reg12 ave/time 10 100 10000 c_12 ave running file T_reg12.dat
fix 13 reg13 ave/time 10 100 10000 c_13 ave running file T_reg13.dat
fix 14 reg14 ave/time 10 100 10000 c_14 ave running file T_reg14.dat
fix 15 reg15 ave/time 10 100 10000 c_15 ave running file T_reg15.dat
fix 16 reg16 ave/time 10 100 10000 c_16 ave running file T_reg16.dat
fix 17 reg17 ave/time 10 100 10000 c_17 ave running file T_reg17.dat
fix 18 reg18 ave/time 10 100 10000 c_18 ave running file T_reg18.dat
fix 19 reg19 ave/time 10 100 10000 c_19 ave running file T_reg19.dat
fix 20 reg20 ave/time 10 100 10000 c_20 ave running file T_reg20.dat
fix 21 reg21 ave/time 10 100 10000 c_21 ave running file T_reg21.dat
fix 22 reg22 ave/time 10 100 10000 c_22 ave running file T_reg22.dat
fix 23 reg23 ave/time 10 100 10000 c_23 ave running file T_reg23.dat
fix 24 reg24 ave/time 10 100 10000 c_24 ave running file T_reg24.dat

compute hot_temp hot temp/region hot
compute cold_temp cold temp/region cold

fix hottemp_out hot ave/time 10 100 10000 c_hot_temp file hottemp.dat
fix coldtemp_out cold ave/time 10 100 10000 c_cold_temp file coldtemp.dat
```

```

#hot region
compute myKE1 hot ke/atom
compute myPE1 hot pe/atom
compute hke hot ke
compute hpe hot reduce/region hot sum c_myPE1
variable het equal c_hke+c_hpe
fix hotke hot ave/time 10 100 10000 c_ratehot_temp c_hke c_hpe v_het file

#cold region
compute myKE2 cold ke/atom
compute myPE2 cold pe/atom
compute cke cold ke
compute cpe cold reduce/region cold sum c_myPE2
variable cet equal c_cke+c_cpe
fix coldke cold ave/time 10 100 10000 c_ratecold_temp c_cke c_cpe v_cet file

#tube region
compute myKE3 tube ke/atom
compute myPE3 tube pe/atom
compute tke tube ke
compute tpe tube reduce/region tube sum c_myPE3
variable tet equal c_tke+c_tpe
fix tubeet tube ave/time 10 100 10000 c_tke c_tpe v_tet file tube_ener.dat

#data NVE
thermo_style custom step temp press vol etotal cpu
thermo 10000
log log.grap_F01_nve

dump snap3 all cfg 200000 dump.config.*.cfg id type xs ys zs id type v_tempa
dump_modify snap3 element B N C
dump snap4 all xyz 1000000 dump-all.xyz
dump_modify snap4 element B N C

run 20000000

```

C.3. Quantum-Espresso: Cálculo para las propiedades electrónicas

```

&CONTROL
  calculation = 'nscf'
  outdir = '.'
  nstep=200
  prefix = 'file'
  pseudo_dir = '.'
  verbosity='high'
  tprnfor=.true.
  restart_mode = 'from_scratch'
/
&SYSTEM
  ecutrho=240

```

```

ecutwfc=30
ibrav = 4
celldm(1) = 24.56643966
celldm(3) = 1.923076923
nat = 103
ntyp = 5
occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton', degauss=0.01,
nbnd=300
starting_magnetization(1)=1.0
nspin=2
input_dft = 'vdw-DF2',
/
&ELECTRONS
    electron_maxstep=300
    mixing_mode='plain'
    mixing_beta=0.01
/
&IONS
    upscale=10
/
ATOMIC_SPECIES
H      1.00794 H.pbe-rrkjus_psl.0.1.UPF
C      12.0107 C.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
O      15.9994 O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
B      10.811 B.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
N      14.0067 N.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
ATOMIC_POSITIONS angstrom
O      2.502663590    4.494892695    1.773837350
C      1.362609390    4.557581170    2.631372677
H      1.368203721    5.504598134    3.186259395
H      1.397893956    3.707451202    3.326268656
B      -0.033382045   -0.015897168    0.196802134
H      -0.033625444    0.028243732    1.387196919
N      -0.031123019    1.481194196   -0.369288624
H      -0.025980641    1.463927224   -1.406849988
B      -1.313452172    2.229250738    0.161901767
H      -1.272884629    2.310765862    1.348987815
N      -1.322418579    3.749829126   -0.441245893
H      -1.471630408    3.674987349   -1.480209872
.
.
.
.
.
.
K_POINTS automatic
12 12 1 0 0 0

```


Apéndice D

Publicaciones y producción científica

D.1. Lista de publicaciones relacionada con la tesis

Vale la pena destacar que parte del trabajo presentado en esta tesis doctoral ha sido publicado en los siguientes artículos en revistas internacionales, como:

- § **Formaldehyde trapping by radical initiated reaction on hydrogenated boron nitride.** **G. Cuba-Supanta**, J. Guerrero-Sánchez, J. Rojas-Tapia, C. V. Landauro, and Noboru Takeuchi, *Appl. Surf. Sci.*, **484**, 470-478, (2019).
- § **Doping engineering of thermoelectric transport in BNC heteronanotubes.** L. Medrano Sandonas, **G. Cuba-Supanta**, R. Gutierrez, C. V. Landauro, J. Rojas-Tapia, and G. Cuniberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 1904-1911, (2019).
- § **Enhancement of thermal transport properties of asymmetric Graphene/hBN nanoribbon heterojunctions by substrate engineering.** L. Medrano Sandonas, **G. Cuba-Supanta**, R. Gutierrez, A. Dianat, C. V. Landauro, and G. Cuniberti, *Carbon*, **124**, 642-650, (2017).

D.2. Otras publicaciones

- § **Structural properties and thermal stability of multi-walled black phosphorene nanotubes and its operation as temperature driven nanorotors.** **G. Cuba-Supanta**, N. Fernández-Escamilla, J. Guerrero-Sánchez, J. Rojas-Tapia, and Noboru Takeuchi. Manuscrito sometido al *Nanoscale*.
- § **Aperiodic exchange modulation effect on the specific heat in the Kondo necklace model.** D. Reyes, **G. Cuba-Supanta**, H. Tarazona, C. V. Landauro, R. Espinoza, *J. Magn. Magn. Mater.*, **469**, 461-466, (2019).
- § **Kondo necklace model in approximants of Fibonacci chains.** D. Reyes, H. Tarazona **G. Cuba-Supanta**, C. V. Landauro, R. Espinoza, and J. Quispe-Marcatoma, *J. Magn. Magn. Mater.*, **441**, 85-87, (2017).

D.3. Libro de divulgación

También se publicó un libro de divulgación cuyo texto está redactado en español y quechua, dirigido a estudiantes de educación básica y que fue financiado por la Sociedad Peruana de Física. La versión digital se encuentra en el sitio **Diverticiencia**.

- § **Conozcamos la nanotecnología - Riqsiyku nanotecnología.** Por Noboru Takeuchi y traducido por S. Cuba Huamaní y **G. Cuba Supanta**, Lima, Julio 2016. ISBN:978-607-02-7972-0

D.4. Participación en conferencias internacionales

- § [SLAFES XXIII](#): Latin American Symposium on solid State Physics, Bariloche, Argentina (10-13 de Abril, 2018).
Presentación en forma de Poster.
Título: *Temperature dependence of thermal transport properties in graphene/X (X=hBN, hSiC, graphane) nanoribbon heterojunctions*.
Autores: **G. Cuba Supanta**, C. V. Landauro, J. Rojas Tapia, L. M. Sandonas, R. Gutierrez, G. Ciniberti.
- § [II CARIBMAT](#): The 2nd Caribbean Conference on Functional Materials, Cartagena de Indias, Colombia (6-9 de Febrero, 2018).
Presentación en forma oral.
Título: *Temperature dependence of thermal conductivity in graphene/X (X=hBN, hSiC, graphane) nanoribbon heterojunctions*.
Autores: **G. Cuba Supanta**, C. V. Landauro, J. Rojas Tapia, L. M. Sandonas, R. Gutierrez, G. Ciniberti.
- § [ICNN'2017](#): The Third International Congress of Nanoscience and Nanotechnology, Quito, Ecuador (del 28 de Agosto al 1 de Septiembre, 2017).
Presentación en forma oral.
Título: *Influence of the mean temperature on the thermal rectification and Kapitza resistance of graphene/boron-nitride heterojunctions*.
Autores: **G. Cuba Supanta**, C. V. Landauro, J. Rojas Tapia, L. M. Sandonas, R. Gutierrez, G. Ciniberti.
- § [GRAPHENE 2017](#): 7th edition of the largest European Conference & Exhibition in Graphene and 2D Materials, Barcelona, España (28-31 de Marzo, 2017).
Presentación en forma de Poster.
Título: *Substrate influence on the thermal rectification of hBN-C heterostructures*.
Autores: L. Medrano Sandonas, **G. Cuba Supanta**, R. Gutierrez, A. Dianat, C. V. Landauro, G. Ciniberti.
- § [CTTC 2016](#): Current Topics in Theoretical Chemistry: School and Conference, Trujillo, Peru (24-30 de Septiembre, 2016).
Participación como asistente.
- § [SNyN'2016](#): Semana de la Nanociencia y Nanotecnología en el Perú, Lima, Perú (1-5 de Agosto, 2016).
Presentación en forma oral.
Título: *Influencia de la asimetría en la rectificación térmica de nanocintas hexagonales*.
Autores: **G. Cuba Supanta**, C. V. Landauro, J. Rojas Tapia.

D.5. Estancias de estudio

- § Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California, México. Periodo: Octubre-Noviembre 2017.
- § *Institute for Materials Science and Max Bergmann Center of Biomaterials, Technical University Dresden (TUD)*, Dresde, Alemania. Periodo: Octubre-Diciembre 2016.

Bibliografía

- [1] Gordon E Moore. Cramming more components onto integrated circuits, reprinted from electronics, volume 38, number 8, april 19, 1965, pp. 114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(3):33–35, 2006.
- [2] Scott E Thompson and Srivatsan Parthasarathy. Moore’s law: the future of si micro-electronics. *Materials today*, 9(6):20–25, 2006.
- [3] David G Cahill, Wayne K Ford, Kenneth E Goodson, Gerald D Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J Maris, Roberto Merlin, and Simon R Phillpot. Nanoscale thermal transport. *Journal of applied physics*, 93(2):793–818, 2003.
- [4] David G Cahill, Paul V Braun, Gang Chen, David R Clarke, Shanhui Fan, Kenneth E Goodson, Pawel Koblinski, William P King, Gerald D Mahan, Arun Majumdar, et al. Nanoscale thermal transport. ii. 2003–2012. *Applied physics reviews*, 1(1):011305, 2014.
- [5] Fernanda Guerra, Mohamed Attia, Daniel Whitehead, and Frank Alexis. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications. *Molecules*, 23(7):1760, 2018.
- [6] Mengqi Zeng, Yao Xiao, Jinxin Liu, Kena Yang, and Lei Fu. Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: From monomer design to assembly control. *Chemical reviews*, 118(13):6236–6296, 2018.
- [7] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [8] Jiemin Wang, Cheng Chen, Chen Yang, Ye Fan, Dan Liu, and Weiwei Lei. Boron carbon nitride (bcn) nanomaterials: Structures, synthesis and energy applications. *Current Graphene Science*, 2(1):3–14, 2018.
- [9] Andrew J Mannix, Brian Kiraly, Mark C Hersam, and Nathan P Guisinger. Synthesis and chemistry of elemental 2d materials. *Nature Reviews Chemistry*, 1(2):0014, 2017.
- [10] Hua Zhang. Introduction: 2d materials chemistry, 2018.
- [11] Zhaoyong Guan, Weiyi Wang, Jing Huang, Xiaojun Wu, Qunxiang Li, and Jinlong Yang. Tunable electronic and magnetic properties of graphene flake-doped boron nitride nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(49):28616–28624, 2014.
- [12] D Vahedi Fakhrabad and M Ashhadi. Electronic transport properties of an arm-chair boron-nitride nanotube. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(10):2105–2109, 2012.
- [13] Xue-Kun Chen, Zhong-Xiang Xie, Wu-Xing Zhou, Li-Ming Tang, and Ke-Qiu Chen. Thermal rectification and negative differential thermal resistance behaviors in graphene/hexagonal boron nitride heterojunction. *Carbon*, 100:492–500, 2016.

- [14] Victor V Ilyasov, BC Meshi, VC Nguyen, Igor V Ershov, and DC Nguyen. Magnetism and transport properties of zigzag graphene nanoribbons/hexagonal boron nitride heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 115(5):053708, 2014.
- [15] Yuan Cao, Valla Fatemi, Shiang Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, and Pablo Jarillo-Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699):43, 2018.
- [16] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [17] Dmitri Golberg, Yoshio Bando, Yang Huang, Takeshi Terao, Masanori Mitome, Chengchun Tang, and Chunyi Zhi. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS nano*, 4(6):2979–2993, 2010.
- [18] Branimir Radisavljevic, Aleksandra Radenovic, Jacopo Brivio, i V Giacometti, and A Kis. Single-layer mos 2 transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3):147, 2011.
- [19] Bilu Liu, Marianne Köpf, Ahmad N Abbas, Xiaomu Wang, Qiushi Guo, Yichen Jia, Fengnian Xia, Richard Weihrich, Frederik Bachhuber, Florian Pielhofer, et al. Black arsenic–phosphorus: layered anisotropic infrared semiconductors with highly tunable compositions and properties. *Advanced Materials*, 27(30):4423–4429, 2015.
- [20] Ting Li, Zhenan Tang, Zhengxing Huang, and Jun Yu. A comparison between the mechanical and thermal properties of single-walled carbon nanotubes and boron nitride nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 85:137–142, 2017.
- [21] Deji Akinwande, Nicholas Petrone, and James Hone. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*, 5:5678, 2014.
- [22] Glen E Fryxell and Guozhong Cao. *Environmental applications of nanomaterials: synthesis, sorbents and sensors*. World Scientific, 2012.
- [23] Houfu Song, Jiaman Liu, Bilu Liu, Junqiao Wu, Hui-Ming Cheng, and Feiyu Kang. Two-dimensional materials for thermal management applications. *Joule*, 2018.
- [24] Shi Jianhao, Zhao Tong, Li Xuechao, Huo Meng, and Wan Rundong. First-principles calculation on electronic properties of b and n co-doping carbon nanotubes. *Journal of Semiconductors*, 37(3):032002, 2016.
- [25] Likun Cheng, Junhua Meng, Xiaojun Pan, Yong Lu, Xingwang Zhang, Menglei Gao, Zhigang Yin, Denggui Wang, Ye Wang, Jingbi You, Jicai Zhang, and Erqing Xie. Two-dimensional hexagonal boron–carbon–nitrogen atomic layers. *Nanoscale*, 11:10454–10462, 2019.
- [26] Zhequan Yan, Liang Chen, Mina Yoon, and Satish Kumar. Phonon transport at the interfaces of vertically stacked graphene and hexagonal boron nitride heterostructures. *Nanoscale*, 8(7):4037–4046, 2016.
- [27] Qiucheng Li, Mengxi Liu, Yanfeng Zhang, and Zhongfan Liu. Hexagonal boron nitride–graphene heterostructures: Synthesis and interfacial properties. *Small*, 12(1):32–50, 2016.

- [28] José Eduardo Barrios-Vargas, Bohayra Mortazavi, Aron W Cummings, Rafael Martinez-Gordillo, Miguel Pruneda, Luciano Colombo, Timon Rabczuk, and Stephan Roche. Electrical and thermal transport in coplanar polycrystalline graphene–hbn heterostructures. *Nano letters*, 17(3):1660–1664, 2017.
- [29] Leonardo Medrano Sandonas, Gustavo Cuba-Supanta, Rafael Gutierrez, Carlos V Landauro, Justo Rojas-Tapia, and Gianaurelio Cuniberti. Doping engineering of thermoelectric transport in bnc heteronanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(4):1904–1911, 2019.
- [30] Leonardo Medrano Sandonas, G Cuba-Supanta, Rafael Gutierrez, Arezoo Dianat, Carlos V Landauro, and Gianaurelio Cuniberti. Enhancement of thermal transport properties of asymmetric graphene/hbn nanoribbon heterojunctions by substrate engineering. *Carbon*, 124:642–650, 2017.
- [31] Gustavo Cuba-Supanta, J Guerrero-Sánchez, J Rojas-Tapia, CV Landauro, and Noboru Takeuchi. Formaldehyde trapping by radical initiated reaction on hydrogenated boron nitride. *Applied Surface Science*, 2019.
- [32] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O’Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162, 1985.
- [33] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56, 1991.
- [34] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [35] AK Geim. Ak geim and ks novoselov, nat. mater. 6, 183 (2007). *Nat. Mater.*, 6:183, 2007.
- [36] Linus Pauling. The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4):1367–1400, 1931.
- [37] Norbert Nemec. *Quantum transport in carbon-based nanostructures*. PhD thesis, Universität Regensburg., 2007.
- [38] RE Peierls. Bemerkungen über umwandlungstemperaturen. *Helv. Phys. Acta*, 7(81-83):158, 1934.
- [39] N David Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176(1):250, 1968.
- [40] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996.
- [41] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24):17954, 1996.
- [42] Masatsura Igami, Mitsutaka Fujita, and Seiji Mizuno. Phonon dispersion of nanographite ribbons. *Applied surface science*, 130:870–875, 1998.
- [43] T Tanaka, A Tajima, R Moriizumi, M Hosoda, R Ohno, E Rokuta, C Oshima, and S Ota. Carbon nano-ribbons and their edge phonons. *Solid state communications*, 123(1-2):33–36, 2002.

- [44] Zhihong Chen, Yu-Ming Lin, Michael J Rooks, and Phaeton Avouris. Graphene nanoribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(2):228–232, 2007.
- [45] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [46] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ci-raci. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 80:155453, Oct 2009.
- [47] Alexander A. Balandin and Denis L. Nika. Phononics in low-dimensional materials. *Materials Today*, 15(6):266 – 275, 2012.
- [48] He Tian, Dan Xie, Yi Yang, Tian-Ling Ren, Gang Zhang, Yu-Feng Wang, Chang-Jian Zhou, Ping-Gang Peng, Li-Gang Wang, and Li-Tian Liu. A novel solid-state thermal rectifier based on reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 2:523, 2012.
- [49] Akarsh Verma and Avinash Parashar. The effect of stw defects on the mechanical properties and fracture toughness of pristine and hydrogenated graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(24):16023–16037, 2017.
- [50] Giannis Mpourmpakis and George E Froudakis. Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage?: An ab initio theoretical study. *Catalysis today*, 120(3-4):341–345, 2007.
- [51] Reza Gholizadeh and Yang-Xin Yu. N2o+ co reaction over si-and se-doped graphenes: an ab initio dft study. *Applied Surface Science*, 357:1187–1195, 2015.
- [52] Qi Chen and Xiaoning Yang. Pyridinic nitrogen doped nanoporous graphene as desalination membrane: molecular simulation study. *Journal of Membrane Science*, 496:108–117, 2015.
- [53] AA Ramanathan, MW Aqra, and AE Al-Rawajfeh. Recent advances in 2d nanopores for desalination. *Environmental Chemistry Letters*, pages 1–15, 2018.
- [54] Man Li, YiYu Feng, EnZuo Liu, ChengQun Qin, and Wei Feng. Azobenzene/graphene hybrid for high-density solar thermal storage by optimizing molecular structure. *Science China Technological Sciences*, 59(9):1383–1390, 2016.
- [55] Jingang Wang, Fengcai Ma, and Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Advances*, 7(27):16801–16822, 2017.
- [56] Shokoofeh Dolati, Abdolhossein Fereidoon, and Kazem Reza Kashyzadeh. A comparison study between boron nitride nanotubes and carbon nanotubes. *methods*, 49:52, 2012.
- [57] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, and Dmitri Golberg. Boron nitride nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(3-6):92–111, 2010.
- [58] Dmitri Golberg, Yoshio Bando, CC Tang, and CY Zhi. Boron nitride nanotubes. *Advanced Materials*, 19(18):2413–2432, 2007.
- [59] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I Khondaker, and Sudipta Seal. Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 56(8):1178–1271, 2011.

- [60] I-Ling Chang and Jer-An Chen. The molecular mechanics study on mechanical properties of graphene and graphite. *Applied Physics A*, 119(1):265–274, 2015.
- [61] Jiuning Hu, Xiulin Ruan, and Yong P. Chen. Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons: A molecular dynamics study. *Nano Letters*, 9(7):2730–2735, 2009. PMID: 19499898.
- [62] Weiwei Cai, Arden L. Moore, Yanwu Zhu, Xuesong Li, Shanshan Chen, Li Shi, and Rodney S. Ruoff. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 10(5):1645–1651, 2010. PMID: 20405895.
- [63] W Gwizdała, K Górny, and Z Gburski. The dynamics of 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5cb) mesogen molecules located between graphene layers—md study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(4):701–704, 2011.
- [64] Khan MF Shahil and Alexander A Balandin. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. *Nano letters*, 12(2):861–867, 2012.
- [65] Nazish Parveen, Neelima Mahato, Mohd Omaish Ansari, and Moo Hwan Cho. Enhanced electrochemical behavior and hydrophobicity of crystalline polyaniline@ graphene nanocomposite synthesized at elevated temperature. *Composites Part B: Engineering*, 87:281–290, 2016.
- [66] Robert J Young, Ian A Kinloch, Lei Gong, and Kostya S Novoselov. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. *Composites Science and Technology*, 72(12):1459–1476, 2012.
- [67] Kesong Hu, Dhaval D Kulkarni, Ikjun Choi, and Vladimir V Tsukruk. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, 39(11):1934–1972, 2014.
- [68] Rajesh Kumar and Avinash Parashar. Atomistic modeling of bn nanofillers for mechanical and thermal properties: a review. *Nanoscale*, 8(1):22–49, 2016.
- [69] M Chubarov, Henrik Pedersen, Hans Högberg, Stanislav Filippov, JAA Engelbrecht, J O’Connel, and Anne Henry. Boron nitride: A new photonic material. *Physica B: Condensed Matter*, 439:29–34, 2014.
- [70] Vesselin Yamakov, Cheol Park, Jin Ho Kang, Kristopher E Wise, and Catharine Fay. Piezoelectric molecular dynamics model for boron nitride nanotubes. *Computational Materials Science*, 95:362–370, 2014.
- [71] R Ansari, S Ajori, and A Ameri. Stability characteristics and structural properties of single-and double-walled boron-nitride nanotubes under physical adsorption of flavin mononucleotide (fmn) in aqueous environment using molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*, 366:233–244, 2016.
- [72] Jens Eichler and Christoph Lesniak. Boron nitride (bn) and bn composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5):1105–1109, 2008.
- [73] Lu Hua Li, Jiri Cervenka, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Ying Chen. Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets. *ACS nano*, 8(2):1457–1462, 2014.

- [74] Narottam P Bansal, Janet B Hurst, and Sung R Choi. Boron nitride nanotubes-reinforced glass composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(1):388–390, 2006.
- [75] Akarsh Verma, Avinash Parashar, and M Packirisamy. Atomistic modeling of graphene/hexagonal boron nitride polymer nanocomposites: a review. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(3):e1346, 2018.
- [76] Renhao Dong, Tao Zhang, and Xinliang Feng. Interface-assisted synthesis of 2d materials: Trend and challenges. *Chemical reviews*, 118(13):6189–6235, 2018.
- [77] Peng Ma, Zhi Jin, JianNan Guo, HongLiang Pan, XinYu Liu, TianChun Ye, YuPing Jia, LiWei Guo, and XiaoLong Chen. Top-gated graphene field-effect transistors on sic substrates. *Chinese science bulletin*, 57(19):2401–2403, 2012.
- [78] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, and Byung Hee Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *nature*, 457(7230):706, 2009.
- [79] Konstantin S Novoselov, VI Fal, L Colombo, PR Gellert, MG Schwab, K Kim, et al. A roadmap for graphene. *nature*, 490(7419):192, 2012.
- [80] Xiaohui Wu, Yang Liu, Hao Yang, and Zujin Shi. Large-scale synthesis of high-quality graphene sheets by an improved alternating current arc-discharge method. *RSC Advances*, 6(95):93119–93124, 2016.
- [81] TN Lin, KH Chih, CT Yuan, JL Shen, CAJ Lin, and WR Liu. Laser-ablation production of graphene oxide nanostructures: from ribbons to quantum dots. *Nanoscale*, 7(6):2708–2715, 2015.
- [82] Blanca Biel, François Triozon, Xavier Blase, and Stephan Roche. Chemically induced mobility gaps in graphene nanoribbons: a route for upscaling device performances. *Nano letters*, 9(7):2725–2729, 2009.
- [83] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov, and Hongjie Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458(7240):877, 2009.
- [84] Peter W Sutter, Jan-Ingo Flege, and Eli A Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature materials*, 7(5):406, 2008.
- [85] Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cécile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N Marchenkov, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [86] Huaping Wang and Gui Yu. Direct cvd graphene growth on semiconductors and dielectrics for transfer-free device fabrication. *Advanced Materials*, 28(25):4956–4975, 2016.
- [87] Amir Pakdel, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Materials Today*, 15(6):256–265, 2012.
- [88] D Pacile, JC Meyer, ÇÖ Girit, and A Zettl. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Applied Physics Letters*, 92(13):133107, 2008.

- [89] Li Song, Lijie Ci, Hao Lu, Pavel B Sorokin, Chuanhong Jin, Jie Ni, Alexander G Kvashnin, Dmitry G Kvashnin, Jun Lou, Boris I Yakobson, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters*, 10(8):3209–3215, 2010.
- [90] Angshuman Nag, Kalyan Raidongia, Kailash PSS Hembram, Ranjan Datta, Umesh V Waghmare, and CNR Rao. Graphene analogues of bn: novel synthesis and properties. *ACS nano*, 4(3):1539–1544, 2010.
- [91] Miao Du, Yongzhong Wu, and Xiaopeng Hao. A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets. *CrystEngComm*, 15(9):1782–1786, 2013.
- [92] Jaewoo Kim, Sol Lee, Young Rang Uhm, Jiheon Jun, Chang Kyu Rhee, and Gil Moo Kim. Synthesis and growth of boron nitride nanotubes by a ball milling–annealing process. *Acta Materialia*, 59(7):2807–2813, 2011.
- [93] Jun Hee Kim, Thang Viet Pham, Jae Hun Hwang, Cheol Sang Kim, and Myung Jong Kim. Boron nitride nanotubes: synthesis and applications. *Nano convergence*, 5(1):17, 2018.
- [94] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, Sebastian Sorgenfrei, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Phillip Kim, Kenneth L Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10):722, 2010.
- [95] Guanhui Gao, Wei Gao, E Cannuccia, Jaime Taha-Tijerina, Luis Balicas, Akshay Mathkar, TN Narayanan, Zhen Liu, Bipin K Gupta, Juan Peng, et al. Artificially stacked atomic layers: toward new van der waals solids. *Nano letters*, 12(7):3518–3525, 2012.
- [96] JA Leon, NC Mamani, A Rahim, LE Gomez, MAP da Silva, and GM Gusev. Transferring few-layer graphene sheets on hexagonal boron nitride substrates for fabrication of graphene devices. *Graphene*, 3(03):25, 2014.
- [97] Qinke Wu, Winadda Wongwiriyan, Ji-Hoon Park, Sangwoo Park, Seong Jun Jung, Taehwan Jeong, Sungjoo Lee, Young Hee Lee, and Young Jae Song. In situ chemical vapor deposition of graphene and hexagonal boron nitride heterostructures. *Current Applied Physics*, 16(9):1175–1191, 2016.
- [98] Ben McLean, Clothilde A Eveleens, Izaac Mitchell, Grant B Webber, and Alister J Page. Catalytic cvd synthesis of boron nitride and carbon nanomaterials–synergies between experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(39):26466–26494, 2017.
- [99] Jun Hua Meng, Xing Wang Zhang, Hao Lin Wang, Xi Biao Ren, Chuan Hong Jin, Zhi Gang Yin, Xin Liu, and Heng Liu. Synthesis of in-plane and stacked graphene/hexagonal boron nitride heterostructures by combining with ion beam sputtering deposition and chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 7(38):16046–16053, 2015.
- [100] Min Wang, Minwoo Kim, Dorj Odkhuu, Noejung Park, Joohyun Lee, Won-Jun Jang, Se-Jong Kahng, Rodney S Ruoff, Young Jae Song, and Sungjoo Lee. Catalytic transparency of hexagonal boron nitride on copper for chemical vapor deposition growth of large-area and high-quality graphene. *ACS nano*, 8(6):5478–5483, 2014.
- [101] Teng Gao, Xiuju Song, Huiwen Du, Yufeng Nie, Yubin Chen, Qingqing Ji, Jingyu Sun, Yanlian Yang, Yanfeng Zhang, and Zhongfan Liu. Temperature-triggered chemical switching growth of in-plane and vertically stacked graphene-boron nitride heterostructures. *Nature communications*, 6:6835, 2015.

- [102] Wei Yang, Guorui Chen, Zhiwen Shi, Cheng-Cheng Liu, Lianchang Zhang, Guibai Xie, Meng Cheng, Duoming Wang, Rong Yang, Dongxia Shi, et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nature materials*, 12(9):792, 2013.
- [103] Chaohua Zhang, Shuli Zhao, Chuanhong Jin, Ai Leen Koh, Yu Zhou, Weigao Xu, Qiu-cheng Li, Qihua Xiong, Hailin Peng, and Zhongfan Liu. Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method. *Nature communications*, 6:6519, 2015.
- [104] L Hawelek, Aleksandra Kolano-Burian, J Szade, W Maziarz, N Woznica, and Andrzej Burian. The atomic scale structure of nanographene platelets studied by x-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and molecular dynamics. *Diamond and Related Materials*, 35:40–46, 2013.
- [105] Jiangsha Meng, Navid Tajaddod, Steven W Cranford, and Marilyn L Minus. Polyethylene-assisted exfoliation of hexagonal boron nitride in composite fibers: A combined experimental and computational study. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(8):847–855, 2015.
- [106] Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi, and Yoshinori Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356(6372):776, 1992.
- [107] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430):603–605, 1993.
- [108] L Lindsay, DA Broido, and Natalio Mingo. Diameter dependence of carbon nanotube thermal conductivity and extension to the graphene limit. *Physical Review B*, 82(16):161402, 2010.
- [109] Rodney S Ruoff and Donald C Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *carbon*, 33(7):925–930, 1995.
- [110] PM Ajayan. Nanotubes from carbon. *Chemical reviews*, 99(7):1787–1800, 1999.
- [111] X Blase, A Rubio, SG Louie, and ML Cohen. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *EPL (Europhysics Letters)*, 28(5):335, 1994.
- [112] Angel Rubio, Jennifer L Corkill, and Marvin L Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Physical Review B*, 49(7):5081, 1994.
- [113] Nasreen G Chopra, RJ Luyken, K Cherrey, Vincent H Crespi, Marvin L Cohen, Steven G Louie, and A Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269(5226):966, 1995.
- [114] A Loiseau, F Willaime, N Demoncy, G Hug, and H Pascard. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Physical Review Letters*, 76(25):4737, 1996.
- [115] E Bengu and LD Marks. Single-walled bn nanostructures. *Physical review letters*, 86(11):2385, 2001.
- [116] Abhijit P Suryavanshi, Min-Feng Yu, Jianguo Wen, Chengchun Tang, and Yoshio Bando. Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, 84(14):2527–2529, 2004.
- [117] Shin-Pon Ju, Yao-Chun Wang, and Ting-Wei Lien. Tuning the electronic properties of boron nitride nanotube by mechanical uni-axial deformation: a dft study. *Nanoscale research letters*, 6(1):160, 2011.

- [118] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on c 60. *Physical Review B*, 46(3):1804, 1992.
- [119] Nabanita Saikia and Ramesh C Deka. First principles study on the boron–nitrogen domains segregated within (5, 5) and (8, 0) single-wall carbon nanotubes: formation energy, electronic structure and reactivity. *Computational and Theoretical Chemistry*, 996:11–20, 2012.
- [120] Yue Wang, Gang Huang, Juan Zhang, and Qingyi Shao. Tunable electronic properties of ultra-thin boron-carbon-nitrogen heteronanotubes for various compositions. *Journal of molecular modeling*, 20(8):2371, 2014.
- [121] Andriy H Nevidomskyy, Gábor Csányi, and Michael C Payne. Chemically active substitutional nitrogen impurity in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 91(10):105502, 2003.
- [122] SS Yu, QB Wen, WT Zheng, and Q Jiang. Effects of doping nitrogen atoms on the structure and electronic properties of zigzag single-walled carbon nanotubes through first-principles calculations. *Nanotechnology*, 18(16):165702, 2007.
- [123] Wei An and C Heath Turner. Linking carbon and boron-nitride nanotubes: Heterojunction energetics and band gap tuning. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(15):2269–2273, 2010.
- [124] K Suenaga, C Colliex, N Demoncy, A Loiseau, H Pascard, and F Willaime. Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon. *Science*, 278(5338):653–655, 1997.
- [125] Shaïma Enouz, Odile Stéphan, Jean-Lou Cochon, Christian Colliex, and Annick Loiseau. C- bn patterned single-walled nanotubes synthesized by laser vaporization. *Nano letters*, 7(7):1856–1862, 2007.
- [126] Eswaramoorthi Iyyamperumal, Shuangyin Wang, and Liming Dai. Vertically aligned bcn nanotubes with high capacitance. *ACS nano*, 6(6):5259–5265, 2012.
- [127] Ivana Savić, Natalio Mingo, and Derek A Stewart. Phonon transport in isotope-disordered carbon and boron-nitride nanotubes: Is localization observable? *Physical review letters*, 101(16):165502, 2008.
- [128] Derek A Stewart, Ivana Savic, and Natalio Mingo. First-principles calculation of the isotope effect on boron nitride nanotube thermal conductivity. *Nano letters*, 9(1):81–84, 2008.
- [129] Takahiro Yamamoto and Kazuyuki Watanabe. Nonequilibrium green’s function approach to phonon transport in defective carbon nanotubes. *Physical review letters*, 96(25):255503, 2006.
- [130] Cem Sevik, Hâldun Sevinçli, Gianaurelio Cuniberti, and Tahir Cagin. Phonon engineering in carbon nanotubes by controlling defect concentration. *Nano letters*, 11(11):4971–4977, 2011.
- [131] Takahiro Yamamoto, Kazuyuki Watanabe, and Eduardo R Hernández. Mechanical properties, thermal stability and heat transport in carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes*, pages 165–195. Springer, 2007.

- [132] Zhen Huang, Timothy S Fisher, and Jayathi Y Murthy. Simulation of phonon transmission through graphene and graphene nanoribbons with a green's function method. *Journal of Applied Physics*, 108(9):094319, 2010.
- [133] Takahiro Yamamoto, Satoshi Watanabe, and Kazuyuki Watanabe. Universal features of quantized thermal conductance of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 92(7):075502, 2004.
- [134] Y Xiao, XH Yan, JX Cao, JW Ding, YL Mao, and J Xiang. Specific heat and quantized thermal conductance of single-walled boron nitride nanotubes. *physical Review B*, 69(20):205415, 2004.
- [135] Alexander A Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8):569, 2011.
- [136] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907, 2008.
- [137] Denis L Nika, Evghenii P Pokatilov, and Alexander A Balandin. Theoretical description of thermal transport in graphene: The issues of phonon cut-off frequencies and polarization branches. *physica status solidi (b)*, 248(11):2609–2614, 2011.
- [138] Pradyumna Goli, Hao Ning, Xuesong Li, Ching Yu Lu, Konstantin S Novoselov, and Alexander A Balandin. Thermal properties of graphene–copper–graphene heterogeneous films. *Nano letters*, 14(3):1497–1503, 2014.
- [139] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dimitri Golberg. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Advanced Materials*, 21(28):2889–2893, 2009.
- [140] Jia Zhu, Kedar Hippalgaonkar, Sheng Shen, Kevin Wang, Yohannes Abate, Sangwook Lee, Junqiao Wu, Xiaobo Yin, Arun Majumdar, and Xiang Zhang. Temperature-gated thermal rectifier for active heat flow control. *Nano letters*, 14(8):4867–4872, 2014.
- [141] CW Chang, D Okawa, A Majumdar, and A Zettl. Solid-state thermal rectifier. *Science*, 314(5802):1121–1124, 2006.
- [142] Hexin Liu, Haidong Wang, and Xing Zhang. A brief review on the recent experimental advances in thermal rectification at the nanoscale. *Applied Sciences*, 9(2):344, 2019.
- [143] Gyungseon Seol and Jing Guo. Bandgap opening in boron nitride confined armchair graphene nanoribbon. *Applied Physics Letters*, 98(14):143107, 2011.
- [144] Yang Hong, Jingchao Zhang, and Xiao Cheng Zeng. Thermal contact resistance across a linear heterojunction within a hybrid graphene/hexagonal boron nitride sheet. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(35):24164–24170, 2016.
- [145] Xue-Kun Chen, Ji-Wen Hu, Xi-Jun Wu, Peng Jia, Zhi-Hua Peng, and Ke-Qiu Chen. Tunable thermal rectification in graphene/hexagonal boron nitride hybrid structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(8):085103, 2018.
- [146] Jin-Wu Jiang, Jian-Sheng Wang, and Bing-Shen Wang. Minimum thermal conductance in graphene and boron nitride superlattice. *Applied Physics Letters*, 99(4):043109, 2011.

- [147] Zhun-Yong Ong, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang. Controlling the thermal conductance of graphene/h- bn lateral interface with strain and structure engineering. *Physical Review B*, 93(7):075406, 2016.
- [148] Alper Kınacı, Justin B Haskins, Cem Sevik, and Tahir Çağın. Thermal conductivity of bn-c nanostructures. *Physical Review B*, 86(11):115410, 2012.
- [149] Yabo Gao, Yanfeng Zhang, Pengcheng Chen, Yuanchang Li, Mengxi Liu, Teng Gao, Donglin Ma, Yubin Chen, Zhihai Cheng, Xiaohui Qiu, et al. Toward single-layer uniform hexagonal boron nitride-graphene patchworks with zigzag linking edges. *Nano letters*, 13(7):3439–3443, 2013.
- [150] Robert Drost, Andreas Uppstu, Fabian Schulz, et al. Electronic states at the graphene-hexagonal boron nitride zigzag interface. *Nano letters*, 14(9):5128–5132, 2014.
- [151] Jingchao Zhang, Yang Hong, and Yanan Yue. Thermal transport across graphene and single layer hexagonal boron nitride. *Journal of Applied Physics*, 117(13):134307, 2015.
- [152] Ting Li, Zhenan Tang, Zhengxing Huang, and Jun Yu. Interfacial thermal resistance of 2d and 1d carbon/hexagonal boron nitride van der waals heterostructures. *Carbon*, 105:566–571, 2016.
- [153] Yi Liu, Zhun-Yong Ong, Jing Wu, Yunshan Zhao, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Dongzhi Chi, Gang Zhang, John TL Thong, Cheng-Wei Qiu, et al. Thermal conductance of the 2d mos 2/h-bn and graphene/h-bn interfaces. *Scientific Reports*, 7:43886, 2017.
- [154] Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Structural, electronic, and optical properties of hybrid silicene and graphene nanocomposite. *The Journal of chemical physics*, 139(15):154704, 2013.
- [155] Bo Liu, Julia A Baimova, Chilla D Reddy, Sergey V Dmitriev, Wing Keung Law, Xi Qiao Feng, and Kun Zhou. Interface thermal conductance and rectification in hybrid graphene/silicene monolayer. *Carbon*, 79:236–244, 2014.
- [156] Bo Liu, Julia A Baimova, Chilla D Reddy, Adrian Wing-Keung Law, Sergey V Dmitriev, Hong Wu, and Kun Zhou. Interfacial thermal conductance of a silicene/graphene bilayer heterostructure and the effect of hydrogenation. *ACS applied materials & interfaces*, 6(20):18180–18188, 2014.
- [157] Yandong Ma, Ying Dai, Meng Guo, Chengwang Niu, and Baibiao Huang. Graphene adhesion on mos 2 monolayer: An ab initio study. *Nanoscale*, 3(9):3883–3887, 2011.
- [158] Zhongwei Zhang, Yuee Xie, Qing Peng, and Yuanping Chen. Thermal transport in mos2/graphene hybrid nanosheets. *Nanotechnology*, 26(37):375402, 2015.
- [159] Poya Yasaei, Cameron J Foss, Klas Karis, Amirhossein Behranginia, Ahmed I El-Ghandour, Arman Fathizadeh, Javier Olivares, Arnab K Majee, Craig D Foster, Fatemeh Khalili-Araghi, et al. Interfacial thermal transport in monolayer mos2-and graphene-based devices. *Advanced Materials Interfaces*, 4(17), 2017.
- [160] Xiangjun Liu, Junfeng Gao, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang. Mos2-graphene in-plane contact for high interfacial thermal conduction. *Nano Research*, 10(9):2944–2953, 2017.

- [161] Qing-Xiang Pei, Zhen-Dong Sha, and Yong-Wei Zhang. A theoretical analysis of the thermal conductivity of hydrogenated graphene. *Carbon*, 49(14):4752–4759, 2011.
- [162] Bo Liu, CD Reddy, Jinwu Jiang, Julia A Baimova, Sergey V Dmitriev, Ayrat A Nazarov, and Kun Zhou. Morphology and in-plane thermal conductivity of hybrid graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 101(21):211909, 2012.
- [163] A Rajabpour, SM Vaez Allaei, and F Kowsary. Interface thermal resistance and thermal rectification in hybrid graphene-graphane nanoribbons: a nonequilibrium molecular dynamics study. *Applied Physics Letters*, 99(5):051917, 2011.
- [164] G William Burg, Nitin Prasad, Babak Fallahazad, Amithraj Valsaraj, Kyoungwan Kim, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Qingxiao Wang, Moon J Kim, Leonard F Register, et al. Coherent interlayer tunneling and negative differential resistance with high current density in double bilayer graphene-wse₂ heterostructures. *Nano letters*, 17(6):3919–3925, 2017.
- [165] Ying-Yan Zhang, Qing-Xiang Pei, Yiu-Wing Mai, and Siu-Kai Lai. Interfacial thermal conductance in multilayer graphene/phosphorene heterostructure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(46):465301, 2016.
- [166] Yang Hong, Jingchao Zhang, and Xiao Cheng Zeng. Thermal transport in phosphorene and phosphorene-based materials: A review on numerical studies. *Chinese Physics B*, 27(3):036501, 2018.
- [167] Chun-Chung Chen, Zhen Li, Li Shi, and Stephen B Cronin. Thermal interface conductance across a graphene/hexagonal boron nitride heterojunction. *Applied Physics Letters*, 104(8):081908, 2014.
- [168] Chun-Chung Chen, Zhen Li, Li Shi, and Stephen B Cronin. Thermoelectric transport across graphene/hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. *Nano Research*, 8(2):666–672, 2015.
- [169] Kaike Yang, Yuanping Chen, Roberto D’Agosta, Yuee Xie, Jianxin Zhong, and Angel Rubio. Enhanced thermoelectric properties in hybrid graphene/boron nitride nanoribbons. *Physical Review B*, 86(4):045425, 2012.
- [170] Yunjin Yao, Shiding Miao, Shizhen Liu, Li Ping Ma, Hongqi Sun, and Shaobin Wang. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic fe₃o₄@ graphene nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 184:326–332, 2012.
- [171] Jun Jin, Rong Li, Huanling Wang, Hangning Chen, Kun Liang, and Jiantai Ma. Magnetic fe nanoparticle functionalized water-soluble multi-walled carbon nanotubes towards the preparation of sorbent for aromatic compounds removal. *Chemical Communications*, 1(4):386–388, 2007.
- [172] Rongzhi Chen, Chunyi Zhi, Huang Yang, Yoshio Bando, Zhenya Zhang, Norio Sugiyama, and Dmitri Golberg. Arsenic (v) adsorption on fe₃o₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *Journal of colloid and interface science*, 359(1):261–268, 2011.
- [173] François Perreault, Andreia Fonseca De Faria, and Menachem Elimelech. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(16):5861–5896, 2015.

- [174] K Christian Kemp, Humaira Seema, Muhammad Saleh, Nhien H Le, Kandula Mahesh, Vimlesh Chandra, and Kwang S Kim. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption. *Nanoscale*, 5(8):3149–3171, 2013.
- [175] Zhiqiang Niu, Lili Liu, Li Zhang, and Xiaodong Chen. Porous graphene materials for water remediation. *Small*, 10(17):3434–3441, 2014.
- [176] Weiwei Lei, David Portehault, Dan Liu, Si Qin, and Ying Chen. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning. *Nature communications*, 4:1777, 2013.
- [177] Jijun Zhao, Alper Buldum, Jie Han, and Jian Ping Lu. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, 13(2):195, 2002.
- [178] Bing Huang, Zuanyi Li, Zhirong Liu, Gang Zhou, Shaogang Hao, Jian Wu, Bing-Lin Gu, and Wenhui Duan. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35):13442–13446, 2008.
- [179] Siamak Noorizadeh and Ehsan Shakerzadeh. Formaldehyde adsorption on pristine, al-doped and mono-vacancy defected boron nitride nanosheets: a first principles study. *Computational Materials Science*, 56:122–130, 2012.
- [180] Hui Li, Zheng Chen, Xiaoliang Fang, and Deyou Tie. Absorption of nh₃ on pristine and defected boron nitride nanosheets: A first principle study. *Superlattices and Microstructures*, 88:371–376, 2015.
- [181] F Behmagham, E Vessally, B Massoumi, A Hosseinian, and L Edjlali. A computational study on the so₂ adsorption by the pristine, al, and si doped bn nanosheets. *Superlattices and Microstructures*, 100:350–357, 2016.
- [182] Yan Jiao, Aijun Du, Zhonghua Zhu, Victor Rudolph, Gao Qing Max Lu, and Sean C Smith. A density functional theory study on co₂ capture and activation by graphene-like boron nitride with boron vacancy. *Catalysis today*, 175(1):271–275, 2011.
- [183] Yong-Hui Zhang, Kai-Ge Zhou, Xin-Chun Gou, Ke-Feng Xie, Hao-Li Zhang, and Yong Peng. Effects of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on graphitic boron nitride sheet: a first-principles study. *Chemical Physics Letters*, 484(4):266–270, 2010.
- [184] Yu Tian, Xiao-fan Pan, Yue-jie Liu, and Jing-xiang Zhao. Theoretical study of the adsorption of cho radicals on hexagonal boron nitride sheet: Structural and electronic changes. *Applied Surface Science*, 295:137–143, 2014.
- [185] A Rodríguez Juárez, E Chigo Anot, H Hernández Cocolletzi, and A Flores Riveros. Adsorption of chitosan on bn nanotubes: a dft investigation. *Applied Surface Science*, 268:259–264, 2013.
- [186] William A Goddard. A perspective of materials modeling. In *Handbook of materials modeling*, pages 2707–2711. Springer, 2005.
- [187] Markus J Buehler and Theodor Ackbarow. Fracture mechanics of protein materials. *Materials Today*, 10(9):46–58, 2007.
- [188] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20):457–484, 1927.

- [189] Cambridge University Press. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, volume 24 of 1, 1928.
- [190] Cambridge University Press. *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion*, volume 24 of 1, 1928.
- [191] John Clarke Slater. The self consistent field and the structure of atoms. *Physical Review*, 32(3):339, 1928.
- [192] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [193] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [194] G. Grosso and G.P. Parravicini. *Solid State Physics*. Elsevier Science, 2000.
- [195] Chr Møller and Milton S Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, 46(7):618, 1934.
- [196] Clemens Carel Johannes Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2):69, 1951.
- [197] Rodney J Bartlett and John F Stanton. Applications of post-hartree—fock methods: A tutorial. *Reviews in computational chemistry*, pages 65–169, 1994.
- [198] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*, volume 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [199] June Gunn Lee. *Computational materials science: an introduction*. Crc Press, 2016.
- [200] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [201] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [202] Mel Levy. Electron densities in search of hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3):1200, 1982.
- [203] Elliott H Lieb. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24(3):243–277, 1983.
- [204] Lukasz Zosiak. *Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2013.
- [205] AIP. *Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*, volume 577 of 1, 2001.
- [206] Eugene Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Physical Review*, 46(11):1002, 1934.
- [207] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [208] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.

- [209] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [210] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [211] Per-Sverre Svendsen and Ulf von Barth. Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Physical Review B*, 54(24):17402, 1996.
- [212] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [213] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):6671, 1992.
- [214] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [215] John P Perdew and Kieron Burke. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International journal of quantum chemistry*, 57(3):309–319, 1996.
- [216] Dmitriy Rappoport, Nathan RM Crawford, Filipp Furche, and Kieron Burke. Approximate density functionals: which should i choose? *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2011.
- [217] IOP Publishing. *Core-shell morphologies of FePt and CoPt nanoparticles: An ab initio comparison*, volume 200 of 7, 2010.
- [218] Ejg JG Santos, Andres Ayuela, and Daniel Sánchez-Portal. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties. *New Journal of Physics*, 12(5):053012, 2010.
- [219] FWN Silva, E Cruz-Silva, M Terrones, H Terrones, and EB Barros. Transport properties through hexagonal boron nitride clusters embedded in graphene nanoribbons. *Nanotechnology*, 27(18):185203, 2016.
- [220] Minglei Sun, Qingqiang Ren, Yiming Zhao, Jyh-Pin Chou, Jin Yu, and Wencheng Tang. Electronic and magnetic properties of 4d series transition metal substituted graphene: a first-principles study. *Carbon*, 120:265–273, 2017.
- [221] Andrew R Leach and AR Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education, 2001.
- [222] Zsolt Szekeres, Paul G Mezey, and Péter R Surján. Diagonalization-free initial guess to scf calculations for large molecules. *Chemical physics letters*, 424(4-6):420–424, 2006.
- [223] GB Abadir, K Walus, and DL Pulfrey. Basis-set choice for dft/negf simulations of carbon nanotubes. *Journal of computational electronics*, 8(1):1–9, 2009.
- [224] Charles G Broyden. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Mathematics of computation*, 19(92):577–593, 1965.

- [225] Gyaneshwar P Srivastava. Broyden's method for self-consistent field convergence acceleration. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 17(6):L317, 1984.
- [226] Péter Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2):393–398, 1980.
- [227] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502, 2009.
- [228] Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor, and Kurt Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65(16):165401, 2002.
- [229] Arrigo Calzolari, Nicola Marzari, Ivo Souza, and Marco Buongiorno Nardelli. Ab initio transport properties of nanostructures from maximally localized wannier functions. *Physical Review B*, 69(3):035108, 2004.
- [230] Rudolf Ernst Peierls. *Quantum theory of solids*. Clarendon Press, 1955.
- [231] Florian Müller-Plathe. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of chemical physics*, 106(14):6082–6085, 1997.
- [232] Peter Carruthers. Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures. *Reviews of Modern Physics*, 33(1):92, 1961.
- [233] Michael Galperin, Mark A Ratner, and Abraham Nitzan. Molecular transport junctions: vibrational effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(10):103201, 2007.
- [234] Luis GC Rego and George Kirczenow. Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires. *Physical Review Letters*, 81(1):232, 1998.
- [235] MP Blencowe. Quantum energy flow in mesoscopic dielectric structures. *Physical Review B*, 59(7):4992, 1999.
- [236] Mathias Michel, Günter Mahler, and Jochen Gemmer. Fourier's law from schrödinger dynamics. *Physical review letters*, 95(18):180602, 2005.
- [237] Mathias Michel, Jochen Gemmer, and Günter Mahler. Microscopic quantum mechanical foundation of fourier's law. *International Journal of Modern Physics B*, 20(29):4855–4883, 2006.
- [238] Dvira Segal, Abraham Nitzan, and Peter Hänggi. Thermal conductance through molecular wires. *The Journal of chemical physics*, 119(13):6840–6855, 2003.
- [239] Gang Chen. Ballistic-diffusive heat-conduction equations. *Physical Review Letters*, 86(11):2297, 2001.
- [240] Christianne VDR Anderson and Kumar K Tamma. Novel heat conduction model for bridging different space and time scales. *Physical review letters*, 96(18):184301, 2006.
- [241] Sebastian Doniach and Ernst H Sondheimer. *Green's functions for solid state physicists: a reprint volume with additional material on the physics of correlated electron systems*. World Scientific, 1998.

- [242] Gerald D Mahan. *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [243] Antti-Pekka Jauho, Ned S Wingreen, and Yigal Meir. Time-dependent transport in interacting and noninteracting resonant-tunneling systems. *Physical Review B*, 50(8):5528, 1994.
- [244] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [245] Gianluca Stefanucci and Robert Van Leeuwen. *Nonequilibrium many-body theory of quantum systems: a modern introduction*. Cambridge University Press, 2013.
- [246] Leo P Kadanoff. *Quantum statistical mechanics*. CRC Press, 2018.
- [247] Julian Schwinger. Brownian motion of a quantum oscillator. *Journal of Mathematical Physics*, 2(3):407–432, 1961.
- [248] LP Kadanoff and G Baym. *Quantum statistical theory*, 1962.
- [249] Leonid V Keldysh et al. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Sov. Phys. JETP*, 20(4):1018–1026, 1965.
- [250] CNRPC Caroli, Ro Combescot, Ph Nozieres, and D Saint-James. Direct calculation of the tunneling current. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(8):916, 1971.
- [251] Kuang-chao Chou, Zhao-bin Su, Bai-lin Hao, and Lu Yu. Equilibrium and nonequilibrium formalisms made unified. *Physics Reports*, 118(1-2):1–131, 1985.
- [252] Pawel Danielewicz. Quantum theory of nonequilibrium processes, i. *Annals of Physics*, 152(2):239–304, 1984.
- [253] Jørgen Rammer and H Smith. Quantum field-theoretical methods in transport theory of metals. *Reviews of modern physics*, 58(2):323, 1986.
- [254] IOP Publishing. *Modeling transient aspects of coherence-driven electron transport*, volume 220 of 1, 2010.
- [255] Urs Aeberhard. Theory and simulation of quantum photovoltaic devices based on the non-equilibrium green’s function formalism. *Journal of computational electronics*, 10(4):394–413, 2011.
- [256] Branislav K Nikolić, Kamal K Saha, Troels Markussen, and Kristian S Thygesen. First-principles quantum transport modeling of thermoelectricity in single-molecule nanojunctions with graphene nanoribbon electrodes. *Journal of Computational Electronics*, 11(1):78–92, 2012.
- [257] Jin-Wu Jiang, Jian-Sheng Wang, and Baowen Li. Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium green’s function approach. *Physical Review B*, 80(20):205429, 2009.
- [258] A Ozpineci and S Ciraci. Quantum effects of thermal conductance through atomic chains. *Physical Review B*, 63(12):125415, 2001.
- [259] N Mingo and Liu Yang. Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material: An atomistic green’s function approach. *Physical Review B*, 68(24):245406, 2003.

- [260] Abhishek Dhar and Diptiman Sen. Nonequilibrium green's function formalism and the problem of bound states. *Physical Review B*, 73(8):085119, 2006.
- [261] Nick Papior, Nicolás Lorente, Thomas Frederiksen, Alberto García, and Mads Brandbyge. Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications*, 212:8–24, 2017.
- [262] Jian-Sheng Wang, Jian Wang, and Nan Zeng. Nonequilibrium green's function approach to mesoscopic thermal transport. *Physical Review B*, 74(3):033408, 2006.
- [263] Jian-Sheng Wang, Nan Zeng, Jian Wang, and Chee Kwan Gan. Nonequilibrium green's function method for thermal transport in junctions. *Physical Review E*, 75(6):061128, 2007.
- [264] Jian-Sheng Wang, Bijay Kumar Agarwalla, Huanan Li, and Juzar Thingna. Nonequilibrium green's function method for quantum thermal transport. *Frontiers of Physics*, 9(6):673–697, 2014.
- [265] N Mingo. Anharmonic phonon flow through molecular-sized junctions. *Physical Review B*, 74(12):125402, 2006.
- [266] J-S Wang, Jian Wang, and JT Lü. Quantum thermal transport in nanostructures. *The European Physical Journal B*, 62(4):381–404, 2008.
- [267] Carlos Mejia-Monasterio, Tomaz Prosen, and Giulio Casati. Fourier's law in a quantum spin chain and the onset of quantum chaos. *EPL (Europhysics Letters)*, 72(4):520, 2005.
- [268] Hartmut Haug and Antti-Pekka Jauho. *Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors*, volume 2. Springer, 2008.
- [269] David C Langreth et al. Linear and nonlinear electron transport in solids, 1976.
- [270] Rolf Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical magazine*, 21(172):863–867, 1970.
- [271] Robert Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 32(3):306–316, 1988.
- [272] Abhishek Dhar and Dibyendu Roy. Heat transport in harmonic lattices. *Journal of Statistical Physics*, 125(4):801–820, 2006.
- [273] CM Goringe, DR Bowler, and E Hernandez. Tight-binding modelling of materials. *Reports on Progress in Physics*, 60(12):1447, 1997.
- [274] G Seifert, H Eschrig, and W Bieger. Eine approximative variante des lcao- α verfahrens. *Z. Phys. Chem*, 267:529–539, 1986.
- [275] G Seifert. Tight-binding density functional theory: an approximate kohn-sham dft scheme. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5609–5613, 2007.
- [276] Marcus Elstner and Gotthard Seifert. Density functional tight binding. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011):20120483, 2014.

- [277] M Elstner. Scc-dftb: What is the proper degree of self-consistency? *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5614–5621, 2007.
- [278] W Matthew C Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical review B*, 39(17):12520, 1989.
- [279] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Dftb3: extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (scc-dftb). *Journal of chemical theory and computation*, 7(4):931–948, 2011.
- [280] JC Slater. Slater, jc, and gf koster, 1954, phys. rev. 94, 1498. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [281] Th Frauenheim, G Seifert, M Elstner, Z Hajnal, G Jungnickel, D Porezag, S Suhai, and R Scholz. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *physica status solidi (b)*, 217(1):41–62, 2000.
- [282] Balint Aradi, Ben Hourahine, and Th Frauenheim. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5678–5684, 2007.
- [283] Marcus Elstner, Dirk Porezag, G Jungnickel, J Elsner, M Haugk, Th Frauenheim, Sandor Suhai, and Gotthard Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260, 1998.
- [284] Marcus Elstner, Th Frauenheim, E Kaxiras, G Seifert, and S Suhai. A self-consistent charge density-functional based tight-binding scheme for large biomolecules. *physica status solidi (b)*, 217(1):357–376, 2000.
- [285] Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.
- [286] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Density functional tight binding: application to organic and biological molecules. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(1):49–61, 2014.
- [287] Dirk Porezag, Th Frauenheim, Th Köhler, Gotthard Seifert, and R Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physical Review B*, 51(19):12947, 1995.
- [288] Sandrine Hazebroucq, Gérard S Picard, Carlo Adamo, Thomas Heine, Sibylle Gemming, and Gotthard Seifert. Density-functional-based molecular-dynamics simulations of molten salts. *The Journal of chemical physics*, 123(13):134510, 2005.
- [289] M Elstner. The scc-dftb method and its application to biological systems. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(1-3):316–325, 2006.
- [290] Ruibin Liang, Jessica MJ Swanson, and Gregory A Voth. Benchmark study of the scc-dftb approach for a biomolecular proton channel. *Journal of chemical theory and computation*, 10(1):451–462, 2013.
- [291] Michal Novotný, Francisco Javier Domínguez-Gutiérrez, and Predrag Krstić. A computational study of hydrogen detection by borophene. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(22):5426–5433, 2017.

- [292] Aldo Di Carlo, Marieta Gheorghe, Paolo Lugli, Michael Sternberg, Gotthard Seifert, and Thomas Frauenheim. Theoretical tools for transport in molecular nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 314(1-4):86–90, 2002.
- [293] Alessandro Pecchia and Aldo Di Carlo. Atomistic theory of transport in organic and inorganic nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 67(8):1497, 2004.
- [294] A Pecchia, G Penazzi, L Salvucci, and A Di Carlo. Non-equilibrium green's functions in density functional tight binding: method and applications. *New Journal of Physics*, 10(6):065022, 2008.
- [295] Wei Zhang, TS Fisher, and Natalio Mingo. The atomistic green's function method: An efficient simulation approach for nanoscale phonon transport. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 51(4):333–349, 2007.
- [296] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [297] Berni Julian Alder and Thomas Everett Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [298] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [299] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001.
- [300] Furio Ercolessi. A molecular dynamics primer. *Spring college in computational physics, ICTP, Trieste*, 19, 1997.
- [301] Jesus-Maria Sanz-Serna and Mari-Paz Calvo. *Numerical hamiltonian problems*. Courier Dover Publications, 2018.
- [302] Loup Verlet. Computer experiments on classical fluids i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [303] Loup Verlet. Computer experiments on classical fluids ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165(1):201, 1968.
- [304] Saulius Gražulis, Daniel Chateigner, Robert T Downs, AFT Yokochi, Miguel Quirós, Luca Lutterotti, Elena Manakova, Justas Butkus, Peter Moeck, and Armel Le Bail. Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4):726–729, 2009.
- [305] Yibin Xu, Masayoshi Yamazaki, and Pierre Villars. Inorganic materials database for exploring the nature of material. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(11S):11RH02, 2011.
- [306] A Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, 136(2A):A405, 1964.
- [307] C. William Gear. The automatic integration of ordinary differential equations. *Communications of the ACM*, 14(3):176–179, 1971.
- [308] Wm G Hoover and Carol G Hoover. Nonequilibrium molecular dynamics. *Condensed Matter Physics*, 2005.

- [309] Patrick K Schelling, Simon R Phillpot, and Pawel Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B*, 65(14):144306, 2002.
- [310] Asegun Henry and Gang Chen. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations. *Physical review letters*, 101(23):235502, 2008.
- [311] Ju Li, Lisa Porter, and Sidney Yip. Atomistic modeling of finite-temperature properties of crystalline β -sic: Ii. thermal conductivity and effects of point defects. *Journal of Nuclear Materials*, 255(2-3):139–152, 1998.
- [312] Shuai-chuang Wang, Xin-gang Liang, Xiang-hua Xu, and Taku Ohara. Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Journal of Applied Physics*, 105(1):014316, 2009.
- [313] Shigeo Maruyama and Tatsuto Kimura. A study on thermal resistance over a solid-liquid interface by the molecular dynamics method. *Therm. Sci. Eng*, 7(1):63–68, 1999.
- [314] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [315] William G Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- [316] Alexander Tenenbaum, Giovanni Ciccotti, and Renato Gallico. Stationary nonequilibrium states by molecular dynamics. fourier’s law. *Physical Review A*, 25(5):2778, 1982.
- [317] Junichiro Shiomi and Shigeo Maruyama. Molecular dynamics of diffusive-ballistic heat conduction in single-walled carbon nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(4R):2005, 2008.
- [318] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [319] Stefano Lepri. *Thermal transport in low dimensions: from statistical physics to nanoscale heat transfer*, volume 921. Springer, 2016.
- [320] Chongwu Zhou, Jing Kong, Erhan Yenilmez, and Hongjie Dai. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 290(5496):1552–1555, 2000.
- [321] Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, and Cees Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294(5545):1317–1320, 2001.
- [322] Rong-Lin Zhong, Hong-Liang Xu, and Zhong-Min Su. Connecting effect on the first hyperpolarizability of armchair carbon–boron–nitride heteronanotubes: pattern versus proportion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(20):13954–13959, 2016.
- [323] S Azevedo, R De Paiva, and JR Kaschny. Stability and electronic structure of bxnycz nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(48):10871, 2006.
- [324] Shin Young Kim, Jeunghee Park, Hyun Chul Choi, Jae Pyung Ahn, Jin Qiang Hou, and Hong Seok Kang. X-ray photoelectron spectroscopy and first principles calculation of bcn nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(6):1705–1716, 2007.

- [325] Tong Zhao, Jianhao Shi, Meng Huo, and Rundong Wan. Electronic properties of c-doped boron nitride nanotubes studied by first-principles calculations. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 64:123–128, 2014.
- [326] Xuechao Li, Jianhao Shi, Tong Zhao, Rundong Wan, Chongyan Leng, and Ying Lei. Structural and electronic properties study on bn co-doped (4, 3) carbon nanotubes through first-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 490:63–72, 2016.
- [327] Lei Liao, Kaihui Liu, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Enge Wang, Yueli Liu, Jinchai Li, and Chang Liu. Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior. *Journal of the American Chemical Society*, 129(31):9562–9563, 2007.
- [328] Yexin Zhang, Jian Zhang, and Dang Sheng Su. Substitutional doping of carbon nanotubes with heteroatoms and their chemical applications. *ChemSusChem*, 7(5):1240–1250, 2014.
- [329] Yingcai Fan, Mingwen Zhao, Tao He, Zhenhai Wang, Xuejuan Zhang, Zexiao Xi, Hongyu Zhang, Keyu Hou, Xiangdong Liu, and Yueyuan Xia. Electronic properties of bn/c nanotube heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 107(9):094304, 2010.
- [330] Rolf Landauer. Conductance from transmission: common sense points. *Physica Scripta*, 1992(T42):110, 1992.
- [331] Natalio Mingo, Derek A Stewart, David A Broido, and Deepak Srivastava. Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles. *Physical Review B*, 77(3):033418, 2008.
- [332] Aijun Du, Ying Chen, Zhonghua Zhu, Gaoqing Lu, and Sean C Smith. C-bn single-walled nanotubes from hybrid connection of bn/c nanoribbons: prediction by ab initio density functional calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5):1682–1683, 2009.
- [333] P Kim, Li Shi, A Majumdar, and PL McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, 87(21):215502, 2001.
- [334] Choongho Yu, Li Shi, Zhen Yao, Deyu Li, and Arunava Majumdar. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. *Nano letters*, 5(9):1842–1846, 2005.
- [335] Brahim Akdim, Ruth Pachter, Xiaofeng Duan, and W Wade Adams. Comparative theoretical study of single-wall carbon and boron-nitride nanotubes. *Physical review B*, 67(24):245404, 2003.
- [336] Xiao Yang, Yan Xiao-Hong, Cao Jue-Xian, Mao Yu-Liang, and Xiang Jun. Phonon spectrum of single-walled boron nitride nanotubes. *Chinese Physics*, 13(9):1526, 2004.
- [337] Pritesh M Tailor, Richard J Wheatley, and Nicholas A Besley. An empirical force field for the simulation of the vibrational spectroscopy of carbon nanomaterials. *Carbon*, 113:299–308, 2017.
- [338] Albert J Pool, Sandeep K Jain, and Gerard T Barkema. Structural characterization of carbon nanotubes via the vibrational density of states. *Carbon*, 118:58–65, 2017.
- [339] Neil Anderson, Achim Hartschuh, Steve Cronin, and Lukas Novotny. Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(8):2533–2537, 2005.

- [340] Jemima P Guedes, F de Brito Mota, Sérgio Azevedo, and Caio Mário C de Castilho. Structure, energetic stability and tunable electronic properties of b x c y n z armchair nanotubes: a theoretical study on the influence of diameter and local carbon concentration. *The European Physical Journal B*, 88(9):236, 2015.
- [341] Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano letters*, 6(1):96–100, 2006.
- [342] G Jeffrey Snyder and Eric S Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2), 2008.
- [343] Jianmei Yuan, Yiwei Hu, Jian Liao, Jianxin Zhong, and Yuliang Mao. Computational design of smallest nanotube junctions in 0.3 nm diameter. *Materials & Design*, 95:641–647, 2016.
- [344] Jeffrey L Blackburn, Andrew J Ferguson, Chungyeon Cho, and Jaime C Grunlan. Carbon-nanotube-based thermoelectric materials and devices. *Advanced Materials*, 30(11):1704386, 2018.
- [345] Thomas Lehmann, Dmitry A Ryndyk, and Gianaurelio Cuniberti. Enhanced thermoelectric figure of merit in polycrystalline carbon nanostructures. *Physical Review B*, 92(3):035418, 2015.
- [346] Jin-Wu Jiang, Jian-Sheng Wang, and Baowen Li. A nonequilibrium green’s function study of thermoelectric properties in single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 109(1):014326, 2011.
- [347] Hendrik F Hamann, Alan Weger, James A Lacey, Zhigang Hu, Pradip Bose, Erwin Cohen, and Jamil Wakil. Hotspot-limited microprocessors: Direct temperature and power distribution measurements. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 42(1):56–65, 2007.
- [348] T Kumagai, S Izumi, S Hara, and S Sakai. Development of bond-order potentials that can reproduce the elastic constants and melting point of silicon for classical molecular dynamics simulation. *Computational materials science*, 39(2):457–464, 2007.
- [349] Shinji Munetoh, Teruaki Motooka, Koji Moriguchi, and Akira Shintani. Interatomic potential for si–o systems using tersoff parameterization. *Computational Materials Science*, 39(2):334–339, 2007.
- [350] J Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 39(8):5566, 1989.
- [351] Edson P Bellido and Jorge M Seminario. Molecular dynamics simulations of folding of supported graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(51):22472–22477, 2010.
- [352] M Neek-Amal and FM Peeters. Graphene on boron-nitride: Moiré pattern in the van der waals energy. *Applied Physics Letters*, 104(4):041909, 2014.
- [353] Yan Wang, Ajit Vallabhaneni, Jiuning Hu, Bo Qiu, Yong P Chen, and Xiulin Ruan. Phonon lateral confinement enables thermal rectification in asymmetric single-material nanostructures. *Nano letters*, 14(2):592–596, 2014.
- [354] Leonardo Medrano Sandonas, Rafael Gutierrez, Arezoo Dianat, and Giovanni Cuniberti. Engineering thermal rectification in mos 2 nanoribbons: a non-equilibrium molecular dynamics study. *RSC Advances*, 5(67):54345–54351, 2015.

- [355] Qing-Xiang Pei, Yong-Wei Zhang, Zhen-Dong Sha, and Vivek B Shenoy. Carbon isotope doping induced interfacial thermal resistance and thermal rectification in graphene. *Applied Physics Letters*, 100(10):101901, 2012.
- [356] Zuyuan Wang, Tianli Feng, and Xiulin Ruan. Thermal conductivity and spectral phonon properties of freestanding and supported silicene. *Journal of Applied Physics*, 117(8):084317, 2015.
- [357] Xiaoliang Zhang, Hua Bao, and Ming Hu. Bilateral substrate effect on the thermal conductivity of two-dimensional silicon. *Nanoscale*, 7(14):6014–6022, 2015.
- [358] Jingchao Zhang, Yang Hong, Zhen Tong, Zhihuai Xiao, Hua Bao, and Yanan Yue. Molecular dynamics study of interfacial thermal transport between silicene and substrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(37):23704–23710, 2015.
- [359] Jie Chen, Gang Zhang, and Baowen Li. Substrate coupling suppresses size dependence of thermal conductivity in supported graphene. *Nanoscale*, 5(2):532–536, 2013.
- [360] Kiarash Gordiz and S Mehdi Vaez Allaei. Thermal rectification in pristine-hydrogenated carbon nanotube junction: A molecular dynamics study. *Journal of Applied Physics*, 115(16):163512, 2014.
- [361] Gabriela C Correa, Cameron J Foss, and Zlatan Aksamija. Interface thermal conductance of van der waals monolayers on amorphous substrates. *Nanotechnology*, 28(13):135402, 2017.
- [362] Jinghua Lan and Baowen Li. Thermal rectifying effect in two-dimensional anharmonic lattices. *Physical Review B*, 74(21):214305, 2006.
- [363] Gang Zhang and Haishuo Zhang. Thermal conduction and rectification in few-layer graphene y junctions. *Nanoscale*, 3(11):4604–4607, 2011.
- [364] Mohammad Alaghemandi, Frédéric Leroy, Florian Müller-Plathe, and Michael C Böhm. Thermal rectification in nanosized model systems: A molecular dynamics approach. *Physical Review B*, 81(12):125410, 2010.
- [365] Steven J Stuart, Alan B Tutein, and Judith A Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, 112(14):6472–6486, 2000.
- [366] Ya Zhou, Benjamin Anglin, and Alejandro Strachan. Phonon thermal conductivity in nanolaminated composite metals via molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 127(18):184702, 2007.
- [367] Akbar Bagri, Sang-Pil Kim, Rodney S Ruoff, and Vivek B Shenoy. Thermal transport across twin grain boundaries in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Nano letters*, 11(9):3917–3921, 2011.
- [368] Haidong Wang, Shiqian Hu, Koji Takahashi, Xing Zhang, Hiroshi Takamatsu, and Jie Chen. Experimental study of thermal rectification in suspended monolayer graphene. *Nature Communications*, 8:15843, 2017.
- [369] Jingchao Zhang, Yang Hong, Mengqi Liu, Yanan Yue, Qingang Xiong, and Giulio Lorenzini. Molecular dynamics simulation of the interfacial thermal resistance between phosphorene and silicon substrate. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 104:871–877, 2017.

- [370] Masoumeh Shavikloo and Salimeh Kimiagar. Thermal rectification in partially hydrogenated graphene with grain boundary, a non-equilibrium molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 139:330–334, 2017.
- [371] Wei-Rong Zhong, Wei-Hao Huang, Xi-Rong Deng, and Bao-Quan Ai. Thermal rectification in thickness-asymmetric graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 99(19):193104, 2011.
- [372] Wen Liu, Fan-Hua Meng, Jian-Hua Zhao, and Xiao-Hui Jiang. A first-principles study on the electronic transport properties of zigzag graphane/graphene nanoribbons. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 16(04):1750032, 2017.
- [373] Xiangjun Liu and Yong-Wei Zhang. Thermal properties of transition-metal dichalcogenide. *Chinese Physics B*, 27(3):034402, 2018.
- [374] Xue-Kun Chen, Jun Liu, Zhi-Hua Peng, Dan Du, and Ke-Qiu Chen. A wave-dominated heat transport mechanism for negative differential thermal resistance in graphene/hexagonal boron nitride heterostructures. *Applied Physics Letters*, 110(9):091907, 2017.
- [375] R Saito, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Tunneling conductance of connected carbon nanotubes. *Physical Review B*, 53(4):2044, 1996.
- [376] MS Ferreira, TG Dargam, RB Muniz, and A Latge. Local electronic properties of carbon nanotube heterojunctions. *Physical Review B*, 62(23):16040, 2000.
- [377] L Yang, J Chen, H Yang, and J Dong. Coherent transport through intramolecular junction of single-wall carbon nanotubes. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 33(2):215–219, 2003.
- [378] Gang Wu and Baowen Li. Thermal rectification in carbon nanotube intramolecular junctions: Molecular dynamics calculations. *Physical Review B*, 76(8):085424, 2007.
- [379] Junichiro Shiomi and Shigeo Maruyama. Non-fourier heat conduction in a single-walled carbon nanotube: Classical molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 73(20):205420, 2006.
- [380] M Terrones, F Banhart, N Grobert, J-C Charlier, H Terrones, and PM Ajayan. Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 89(7):075505, 2002.
- [381] Guangping Lei and Hantao Liu. Thermal transport properties of graphyne nanotube and carbon nanotube hybrid structure: nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Journal of materials science*, 53(2):1310–1317, 2018.
- [382] Vincent James Cogliano, Yann Grosse, Robert A Baan, Kurt Straif, Marie Béatrice Secretan, Fatiha El Ghissassi, and Working Group for Volume 88. Meeting report: summary of iarc monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol. *Environmental health perspectives*, 113(9):1205–1208, 2005.
- [383] Luoping Zhang, Craig Steinmaus, David A Eastmond, Xianjun K Xin, and Martyn T Smith. Formaldehyde exposure and leukemia: a new meta-analysis and potential mechanisms. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 681(2-3):150–168, 2009.
- [384] Mei Chi and Ya-Pu Zhao. Adsorption of formaldehyde molecule on the intrinsic and al-doped graphene: a first principle study. *Computational Materials Science*, 46(4):1085–1090, 2009.

- [385] R Majidi and AR Karami. Adsorption of formaldehyde on graphene and graphyne. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 59:169–173, 2014.
- [386] Hyunju Chang, Jae Do Lee, Seung Mi Lee, and Young Hee Lee. Adsorption of nh 3 and no 2 molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(23):3863–3865, 2001.
- [387] Shu Peng, Kyeongjae Cho, Pengfei Qi, and Hongjie Dai. Ab initio study of cnt no 2 gas sensor. *Chemical Physics Letters*, 387(4):271–276, 2004.
- [388] Xu-Ying Liu and Jian-Min Zhang. Formaldehyde molecule adsorbed on doped graphene: A first-principles study. *Applied Surface Science*, 293:216–219, 2014.
- [389] Xian Qin, Qingyuan Meng, and Wei Zhao. Effects of stone-wales defect upon adsorption of formaldehyde on graphene sheet with or without al dopant: a first principle study. *Surface Science*, 605(9):930–933, 2011.
- [390] Qingxiao Zhou, Lei Yuan, Xi Yang, Zhibing Fu, Yongjian Tang, Chaoyang Wang, and Hong Zhang. Dft study of formaldehyde adsorption on vacancy defected graphene doped with b, n, and s. *Chemical Physics*, 440:80–86, 2014.
- [391] R Ponce-Pérez, Gregorio H Coccoletzi, and Noboru Takeuchi. Two-dimensional boron nitride structures functionalization: first principles studies. *Journal of molecular modeling*, 22(9):226, 2016.
- [392] R Ponce-Pérez and Gregorio H Coccoletzi. Hydrogenated boron nitride monolayer functionalization: A density functional theory study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1111:33–39, 2017.
- [393] R Ponce-Pérez, Gregorio H Coccoletzi, and Noboru Takeuchi. Acetylene chain reaction on hydrogenated boron nitride monolayers: a density functional theory study. *Journal of molecular modeling*, 23(12):359, 2017.
- [394] Marjaneh Samadizadeh, Ali Ahmadi Peyghan, and Somayeh F Rastegar. Sensing behavior of bn nanosheet toward nitrous oxide: a dft study. *Chinese Chemical Letters*, 26(8):1042–1045, 2015.
- [395] Jangyup Son, Soogil Lee, Sang Jin Kim, Byung Cheol Park, Han-Koo Lee, Sanghoon Kim, Jae Hoon Kim, Byung Hee Hong, and Jongill Hong. Hydrogenated monolayer graphene with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor. *Nature communications*, 7:13261, 2016.
- [396] Pamela Rubio-Pereda and Noboru Takeuchi. Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(36):18738–18745, 2013.
- [397] Pamela Rubio-Pereda and Noboru Takeuchi. Van der waals molecular interactions in the organic functionalization of graphane, silicane, and germanane with alkene and alkyne molecules: a dft-d2 study. *Journal of molecular modeling*, 22(8):175, 2016.
- [398] Emiliano Ventura-Macias, J Guerrero-Sánchez, and Noboru Takeuchi. Formaldehyde adsorption on graphane. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1117:119–123, 2017.
- [399] Juan Zou, Li-Ming Tang, Keqiu Chen, and Yexin Feng. Contrasting properties of hydrogenated and protonated single-layer h-bn from first-principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(6):065001, 2018.

- [400] Graeme Henkelman, Blas P Uberuaga, and Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22):9901–9904, 2000.
- [401] Daniel Sheppard and Graeme Henkelman. Paths to which the nudged elastic band converges. *Journal of computational chemistry*, 32(8):1769–1771, 2011.
- [402] Kyle J Caspersen and Emily A Carter. Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(19):6738–6743, 2005.
- [403] Max Dion, Henrik Rydberg, Elsebeth Schröder, David C Langreth, and Bengt I Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, 92(24):246401, 2004.
- [404] Timo Thonhauser, Valentino R Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C Langreth. Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Physical Review B*, 76(12):125112, 2007.
- [405] Guillermo Román-Pérez and José M Soler. Efficient implementation of a van der waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes. *Physical review letters*, 103(9):096102, 2009.
- [406] Andrew M Rappe, Karin M Rabe, Efthimios Kaxiras, and JD Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41(2):1227, 1990.
- [407] Morten Møller, Samuel P Jarvis, Laurent Guérinet, Peter Sharp, Richard Woolley, Philipp Rahe, and Philip Moriarty. Automated extraction of single h atoms with stm: tip state dependency. *Nanotechnology*, 28(7):075302, 2017.
- [408] Pamela Rubio-Pereda and Noboru Takeuchi. Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated silicene. *The Journal of chemical physics*, 138(19):194702, 2013.
- [409] Noboru Takeuchi, Yosuke Kanai, and Annabella Selloni. Surface reaction of alkynes and alkenes with h-si (111): A density functional theory study. *Journal of the American Chemical Society*, 126(48):15890–15896, 2004.
- [410] Huazhong Liu, Mingtian Zhao, Yinkai Lei, Chunxu Pan, and Wei Xiao. Formaldehyde on tio₂ anatase (1 0 1): A dft study. *Computational Materials Science*, 51(1):389–395, 2012.
- [411] Diego Morachis-Galindo, Pamela Rubio-Pereda, and Noboru Takeuchi. Organic functionalization of silicene with formaldehyde and propanaldehyde. *Applied Surface Science*, 392:841–848, 2017.
- [412] Shaobin Tang, Jianping Yu, and Liangxian Liu. Tunable doping and band gap of graphene on functionalized hexagonal boron nitride with hydrogen and fluorine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(14):5067–5077, 2013.
- [413] Per-Olov Löwdin. Approximate formulas for many-center integrals in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 21(2):374–375, 1953.
- [414] Qiao Sun, Zhen Li, Debra J Searles, Ying Chen, Gaoqing Lu, and Aijun Du. Charge-controlled switchable co₂ capture on boron nitride nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 135(22):8246–8253, 2013.

- [415] Xin Tan, Liangzhi Kou, and Sean C Smith. Layered graphene–hexagonal bn nanocomposites: Experimentally feasible approach to charge-induced switchable co₂ capture. *ChemSusChem*, 8(17):2987–2993, 2015.
- [416] Hongyan Guo, Wenhua Zhang, Ning Lu, Zhiwen Zhuo, Xiao Cheng Zeng, Xiaojun Wu, and Jinlong Yang. Co₂ capture on h-bn sheet with high selectivity controlled by external electric field. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(12):6912–6917, 2015.
- [417] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L Johnston. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 108(3):845–910, 2008.
- [418] Chris Binns. *Nanomagnetism: fundamentals and applications*, volume 6. Newnes, 2014.
- [419] Florent Calvo. Thermodynamics of nanoalloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(42):27922–27939, 2015.
- [420] J Trujillo-Reyes, JR Peralta-Videa, and JL Gardea-Torresdey. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: are they a useful solution for worldwide pollution? *Journal of hazardous materials*, 280:487–503, 2014.
- [421] Wu-Jun Liu, Ting-Ting Qian, and Hong Jiang. Bimetallic fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 236:448–463, 2014.
- [422] Damien Alloyeau, Christine Mottet, and Christian Ricolleau. *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [423] Florent Calvo. *Nanoalloys: from fundamentals to emergent applications*. Newnes, 2013.
- [424] MI Mendeleev, DJ Srolovitz, GJ Ackland, and S Han. Effect of fe segregation on the migration of a non-symmetric $\sigma 5$ tilt grain boundary in al. *Journal of materials research*, 20(1):208–218, 2005.
- [425] Thomas Patrick Martin. *Large clusters of atoms and molecules*, volume 313. Springer Science & Business Media, 2012.
- [426] Julius Jellinek. *Theory of atomic and molecular clusters: with a glimpse at experiments*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [427] Francesca Baletto and Riccardo Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of modern physics*, 77(1):371, 2005.
- [428] Roy L Johnston. *Atomic and molecular clusters*. CRC Press, 2002.
- [429] Zhenyang Lin, Tom Slee, and DMP Mingos. A structural jellium model of cluster electronic structure. *Chemical Physics*, 142(2):321–334, 1990.
- [430] Terrell L Hill. *Thermodynamics of small systems*. Courier Corporation, 1994.
- [431] Valentin V Karasiev, Travis Sjostrom, and Samuel B Trickey. Finite-temperature orbital-free dft molecular dynamics: Coupling profess and quantum espresso. *Computer Physics Communications*, 185(12):3240–3249, 2014.
- [432] C Niu, DL Lin, and TH Lin. Equation of motion for nonequilibrium green functions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(6):1511, 1999.
- [433] Alexander L Fetter and John Dirk Walecka. *Quantum theory of many-particle systems*. Courier Corporation, 2012.

- [434] Bernard R Brooks, Robert E Bruccoleri, Barry D Olafson, David J States, S a Swaminathan, and Martin Karplus. Charmm: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of computational chemistry*, 4(2):187–217, 1983.
- [435] David A Case, Thomas E Cheatham, Tom Darden, Holger Gohlke, Ray Luo, Kenneth M Merz, Alexey Onufriev, Carlos Simmerling, Bing Wang, and Robert J Woods. The amber biomolecular simulation programs. *Journal of computational chemistry*, 26(16):1668–1688, 2005.
- [436] GV Lewis and CRA Catlow. Potential models for ionic oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(6):1149, 1985.
- [437] Byeong-Joo Lee, Jae-Hyeok Shim, and MI Baskes. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, al, and pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68(14):144112, 2003.
- [438] Jerry Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12):6991, 1988.
- [439] Mike Finnis. *Interatomic forces in condensed matter*, volume 1. OUP Oxford, 2003.
- [440] Richard LeSar. *Introduction to computational materials science: fundamentals to applications*. Cambridge University Press, 2013.
- [441] SM Foiles, MI Baskes, and Murray S Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Physical review B*, 33(12):7983, 1986.
- [442] MI Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical review B*, 46(5):2727, 1992.
- [443] AP Sutton and J Chen. Long-range finnis–sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61(3):139–146, 1990.
- [444] F Ercolessi, M Parrinello, and E Tosatti. Simulation of gold in the glue model. *Philosophical magazine A*, 58(1):213–226, 1988.
- [445] Jerry Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Physical Review B*, 38(14):9902, 1988.
- [446] J Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61(25):2879, 1988.
- [447] J Tersoff. Chemical order in amorphous silicon carbide. *Physical Review B*, 49(23):16349, 1994.
- [448] D Powell, MA Migliorato, and AG Cullis. Optimized tersoff potential parameters for tetrahedrally bonded iii-v semiconductors. *Physical Review B*, 75(11):115202, 2007.
- [449] Herman JC Berendsen, JPM van Postma, Wilfred F van Gunsteren, ARHJ DiNola, and JR Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [450] Hans C Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [451] Denis J Evans and Brad Lee Holian. The nose–hoover thermostat. *The Journal of chemical physics*, 83(8):4069–4074, 1985.